

PROPRIETES ELECTRIQUES ET
THERMOELECTRIQUES D'ALLIAGES
DILUES D'ELEMENTS DE TRANSITION 3d
DANS DES MATRICES DE Ti DE Zr ET D'Hf

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

ROBERT TOURNAIRE

de

Genève

Thèse no 1673

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0052

PROPRIETES ELECTRIQUES ET
THERMOELECTRIQUES D'ALLIAGES
DILUES D'ELEMENTS DE TRANSITION 3d
DANS DES MATRICES DE Ti DE Zr ET D'Hf

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

ROBERT TOURNAIRE

de

Genève

Thèse no 1673

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur ordinaire J. SIERRO, directeur de thèse et d'une Commission composée du professeur assistant Ø. FISCHER (Faculté des Sciences) et du Dr. P. RADHAKRISHNA (Université de Grenoble), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 12 juillet 1974

Le Doyen :

Thèse 1673

Jean MULLER



Remerciements

Ce travail a été effectué dans les laboratoires du département de physique de la matière condensée de l'Université de Genève.

J'exprime ma gratitude au Professeur Peter pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et m'avoir donné l'occasion de ce travail.

Le Professeur Sierro a proposé et dirigé ce travail. Sa disponibilité permanente et ses conseils fructueux m'ont été très précieux; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement le Professeur Fischer dont les suggestions et commentaires m'ont été extrêmement utiles.

Le docteur Radhakrishna m'a fait l'honneur de participer au jury de thèse, je l'en remercie.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes camarades de l'Ecole de Physique qui par leur aide et leurs conseils ont contribué à la réussite de ce travail. Je remercie tout particulièrement M. Cartoni dont l'assistance m'a été très précieuse.

Mademoiselle Zeier a assumé avec bienveillance et rapidité la tâche de dactylographier le manuscrit; qu'elle soit assurée de ma reconnaissance.

Le soutien du Fonds National Suisse pour la recherche scientifique a permis ce travail.

TABLE DES MATIERES

I	INTRODUCTION	1
II	THEORIE	3
III	METALLURGIE	6
IV	DESCRIPTION EXPERIMENTALE	10
V	MESURES	14
	DEVIATIONS A LA REGLE DE MATTHIESSEN	28
VI	DISCUSSION	31
VII	CONCLUSION	37

I INTRODUCTION

L'étude des alliages dilués de certains éléments de transition permet une approche intéressante du problème du magnétisme. Ces alliages ont bénéficié d'une attention particulière depuis que Kondo a donné la première explication de leur anomalie de résistivité.

Le fait expérimental que certaines impuretés peuvent être magnétiques et d'autres non dans une matrice métallique est associé à l'existence d'une interaction entre les électrons localisés sur l'impureté et ceux de la bande de conduction de la matrice.

Le problème du moment localisé dans une bande de conduction est plus simple à traiter dans le cas d'une bande s, c'est-à-dire pour des impuretés de transition diluées dans une matrice telle que celles des métaux nobles.

Aucune théorie ne prévoit le comportement des impuretés 3d dans des matrices de transition. Il est donc important de réunir le plus grand nombre de résultats expérimentaux possibles sur ces systèmes.

Le but de ce travail est d'étudier des alliages dilués d'éléments de transition 3d dans les matrices de Ti, Zr et Hf. Les travaux de Cape et Hake ont montré que ces systèmes étaient susceptibles de présenter des effets magnétiques.

Les matrices de ces alliages possèdent une bande d étroite par rapport à la bande de conduction. Cette bande d influencera la formation de l'état lié virtuel. Une distinction sera peut-être à faire entre les alliages de Ti et d'Hf du fait d'interactions différentes entre la bande 3d du Ti et le niveau lié virtuel et la bande 5d de l'Hf et le niveau lié virtuel.

Nous examinerons l'éventuelle analogie entre ces systèmes et ceux de CuT et AlT (T : élément de transition 3d) qui répondent aux deux différentes approches du problème des impuretés magnétiques: Le calcul de Kondo-Nagaoka et le traitement en fluctuations de spin localisées.

II THEORIE

Nous allons présenter ici brièvement les interprétations du problème des alliages magnétiques dilués. L'ouvrage de Rado et Suhl⁽¹⁾ reproduit et commente les articles les plus importants concernant ce sujet. Une bonne revue de ce problème est également donnée par Alloul et Bernier⁽²⁾.

Il y a 2 approches différentes au problème des impuretés de transition diluées. Toutes deux sont développées dans l'optique des états liés virtuels de Friedel⁽³⁾.

1. La première est due à Kondo⁽⁴⁾. Elle convient aux impuretés magnétiques au sens d'Anderson, c'est-à-dire possédant un moment magnétique "stable" du fait du découplage des niveaux des spins. Elle décrit l'interaction entre les électrons de conduction s et le spin localisé S par l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = J \vec{S} \cdot \vec{s}$$

où J est une intégrale d'échange caractérisant le couplage.

En-dessous de la température de Kondo $T_K = \frac{D}{k} \exp \left[-\frac{1}{J\eta} \right]$ (η densité d'état, D largeur de la bande de conduction), ce calcul de perturbation n'est plus valable; Nagaoka⁽⁵⁾ et Suhl⁽⁶⁾ montrent que l'impureté s'associe des électrons de conduction pour former un état de spin compensé (état singulet).

Dans cette situation, la contribution de l'impureté à la résistivité décroît selon le carré de la température (pour T croissante), alors que dans l'effet Kondo à proprement parler, elle se manifeste par une décroissance logarithmique en température. Le changement de régime se fait graduellement.

2. Le traitement en fluctuation de spin localisés (FSL) fait disparaître la limite magnétique d'Anderson et convient aux systèmes tels que AlMn , dont les états de spin sont peu découplés. La fluctuation de spin provient de la superposition des deux états propres $d\uparrow$ et $d\downarrow$ d'énergies très proches.

Rivier et Zlatic⁽⁷⁾ décrivent cette fluctuation par un quasi-boson en interaction avec les électrons de conduction diffusés sur le niveau lié virtuel d de l'impureté. Ils parviennent ainsi à une fonction universelle de la résistivité en température réduite⁽⁸⁾. La résistivité due aux fluctuations de spin décroît d'abord en T^2 puis en T enfin en $\ln T$ et finalement en T^{-1} .

Comparaison entre ces deux modèles

Le fait que les FSL aient un temps de vie fini τ_{sf} entraîne que pour des températures supérieures à T_{sf} ($T_{sf} = h/k\tau_{sf}$), les fluctuations thermiques agissant sur l'électron (et son spin) deviennent plus rapides que les fluctuations de spin de l'impureté, et l'électron diffusé n'a pas le temps de voir varier le spin de l'impureté, qui paraît alors magnétique. On revient à un modèle de diffusion résonnante du type Kondo caractérisé par une dépendance logarithmique de la résistivité en température⁽⁹⁾.

Réciproquement Heeger⁽¹⁰⁾ montre qu'il y a effet Kondo lorsque $\tau_{sf} \gg \tau_K$ avec $\tau_K = \frac{h}{kT_K}$, temps de corrélation lié à l'étendue spatiale des corrélations de spin associées aux interactions de Coulomb.

Il montre encore qu'il existe un moment magnétique lorsque $\tau_{sf} \gg \tau_\Delta$. τ_Δ est le temps de relaxation d'un électron du niveau virtuel vers la bande de conduction $\tau_\Delta = \frac{h}{\Delta}$. Δ : Largeur du niveau virtuel.

D'autre part, Schrieffer⁽¹¹⁾ puis Rivier et Zuckermann⁽⁹⁾ montrent l'équivalence entre l'état de spin compensé et les fluctuations de spin.

Il semble qu'en supraconduction ces deux modèles conduisent à des situations différentes⁽¹²⁾. Par contre en ce qui concerne les phénomènes de transport l'analogie est remarquable et il est difficile de distinguer un comportement de l'autre.

L'effet thermoélectrique est très sensible aux impuretés magnétiques. Il peut être supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui d'alliages ordinaires. En fonction de la température l'effet magnétique se présente comme un large pic centré sur une température θ_S proche de T_K . Pour les alliages suffisamment dilués ce pic croît avec la concentration et se stabilise rapidement.

Aucune expression analytique ne permet d'interprétation quantitative de l'effet Kondo sur l'effet thermoélectrique. Par contre, plusieurs calculs donnent une bonne interprétation qualitative des résultats expérimentaux⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾. Fischer parvient à une expression analytique dont les paramètres sont peu accessibles à l'expérience⁽¹⁵⁾.

La susceptibilité d'un alliage dilué d'impuretés magnétiques présentant un effet Kondo se caractérise par une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie négative θ_X de l'ordre de T_K .

Dans les alliages de transition dilués d'éléments de transition 3d, la matrice possède une bande d étroite par rapport à la bande de conduction. Cette bande d influencera la formation de l'état lié virtuel. Une distinction sera certainement à faire entre les alliages de Ti et d'Hf, car le recouvrement des fonctions d'onde de la bande 3d du Ti et du niveau lié virtuel est différent de celui de la bande 5d de l'Hf et du niveau lié virtuel.

III METALLURGIE

La compréhension des propriétés physiques de ces alliages a été étroitement liée à la connaissance de leur métallurgie. Les alliages de TiMn à faible teneur en Mn ont suscité beaucoup d'intérêt à la suite des mesures de supraconduction de Matthias en 1959⁽¹⁶⁾. Elles révélaient un accroissement de T_c en fonction de la concentration de Mn, alors que les impuretés magnétiques font décroître la température de transition supraconductrice.

Falge (1963)⁽¹⁷⁾ infirme cette expérience pour de faibles concentrations et montre que T_c ne croît que lorsqu'on dépasse la solubilité maximum de Mn dans la phase α (hcp).

Cape (1963)⁽¹⁸⁾ montre que la supraconduction des alliages TiCr et TiMn est due à la phase β (bcc), qui apparaît sous forme filamentaire. Ces filaments ne peuvent être mis en évidence par RX ou micrographie, sauf après traitement thermique particulier. Ils court-circuitent l'échantillon qui présente ainsi une transition supraconductrice étalée en température. Enfin la phase β massive (bulk) ne présente pas de susceptibilité en Curie Weiss, donc Mn n'est pas magnétique dans cette phase.

Des mesures calorimétriques ont confirmé cette description (Cape et Hake 1964)⁽¹⁹⁾. Parmi une série d'échantillons de TiMn seul l'échantillon ayant une concentration suffisante de Mn (14 %) pour retenir la phase β , montre une transition supraconductrice massive standard en chaleur spécifique. La supraconduction d'alliages de concentration plus faible n'est le fait que d'une fraction de l'échantillon. Les mesures de susceptibilité montrent un comportement magnétique de Mn dans la phase α .

Le diagramme de phase de TiMn (fig. 1) est caractéristique des systèmes que nous avons étudiés. La solubilité dans la phase α est faible (.5 % à 600°C). Au-delà de cette limite l'échantillon

tend à se diviser en régions pauvres en Mn (phase α) et en régions riches (phase β). De plus, la phase β présente une transformation martensitique α' (hcp), dans laquelle la solubilité est meilleure: 3 - 4 % à 600°C⁽²⁰⁾. A ces concentrations la phase β ne peut être retenue que par des trempes rapides ($\sim 10^4$ K/sec⁽²¹⁾). Par contre il en subsiste toujours un peu avec α' , sous forme de filaments. Elle se manifeste par une transition supraconductrice aux environs de 4°K (alors que $T_c(\alpha\text{-Ti}) = .4^\circ\text{K}$).

L'état final de l'échantillon dépend beaucoup de la vitesse de refroidissement et ne présente généralement pas une structure homogène. Il est composé de 3 phases α , α' et β . α' a une structure voisine de la phase α . Elle se manifeste aux rayons X par un léger dédoublement des pics correspondant à la phase α . La phase β , de structure filamentaire, n'est pas visible aux RX, ni en micrographie directement après la fonte. Néanmoins pour l'un de nos alliages (HfFe) il a été possible d'en observer la formation en fonction de la concentration.

Il existe encore dans ce système d'alliage une phase métastable ω dont l'importante contribution à la résistivité, dans le cas de TiMo, est essentiellement due au joint de grain⁽²²⁾. Elle apparaît pour des conditions de recuit bien particulières⁽²³⁾, à des températures inférieures à 500°C.

Il est certain que nos échantillons ne sont pas monophasés après la fonte. Ils sont essentiellement formés des phases α' et β . Raub et al.⁽²⁴⁾ sont parvenus à obtenir des échantillons TiFe homogènes en phase α par des recuits de l'ordre de 2 mois avec écrouissages intermédiaires. La solubilité est alors limitée à celle de la phase α (de l'ordre de 100 ppm pour Fe dans Ti).

A partir d'une série d'échantillons de TiMn issus du même lingot et pour diverses concentrations nous avons effectué divers recuits et trempes. La résistivité de ces échantillons a été mesurée.

Nous en avons conclu :

1. Les recuits en-dessous de la température de changement de phase α - β n'entraînent aucune amélioration métallurgique tant en homogénéité (β subsiste après 12 jours de recuit à 750°C) qu'en dilution des impuretés: le minimum de résistivité est d'autant moins marqué que le recuit est long et à haute température.
2. Les recuits au-dessus de la température de changement de phases (avec ou sans trempes) sont tout à fait défavorables à la métallurgie de nos échantillons. Leur résistivité résiduelle est 10 fois plus grande qu'avant le recuit et les minima de résistivité sont moins marqués (ségrégation et dislocations).
3. Les échantillons n'ayant subi aucun traitement thermique montrent la résistivité résiduelle la plus faible et les minima de résistivité les plus marqués.

Le même travail a été effectué sur les échantillons de TiCr, TiV, ZrMn et ZrCr et les conclusions sont identiques. Dans le cas de ZrMn et ZrCr seuls les échantillons trempés montrent une transition supraconductrice au-dessus de 1.5°K.

Pour la suite de ce travail nous ne considérons que les échantillons n'ayant subi aucun traitement après la fonte car ce sont ceux qui présentent la résistivité résiduelle la plus faible et les minimus de résistivité les plus marqués. Ils ne sont pas monophasés mais nous savons que les impuretés 3d ne sont pas magnétiques dans la phase β . C'est d'ailleurs sur de tels échantillons que Cape et Hake ont fait leurs mesures de résistivité.

La résistivité résiduelle de notre Ti pur est la même que celle de Cape^(27') ($1.42 \mu\Omega\text{cm}$). Par contre celle de notre Zr est plus faible ($.92 \mu\Omega\text{cm}$ contre 1.52) et de même pour Hf 3N ($1.12 \mu\Omega\text{cm}$ contre 2.50).

IV DESCRIPTION EXPERIMENTALE

Echantillons

Nos échantillons ont été préparés à partir des métaux suivants :

Hf Lump Grade 1, Johnson Matthey Chemical

Zr 99.9 %, cristal bar, Koch Light Laboratories

Ti 99.9 %, cristal bar, Koch Light Laboratories

Ils ont été fondus au four à induction dans un creuset d'argent
Les échantillons ont été préparés par dilution ou concentration
d'alliages maîtres contenant .2 % atomique d'impuretés.

L'usinage a été fait par électroérosion sous forme de barettes
d'environ 50 mm de longueur et de section carrée de .8 mm de côté.

La maison Annalix de Genève a procédé aux analyses de contrôle.
En voici les résultats:

Système	concentrations (en % atomique)	
	nominale	analysée
<u>TiMn</u>	1.	.66
	.5	.30
	.2	.11
	.1	.057
<u>TiCr</u>	1.	1.03
<u>TiV</u>	1.	1.03
<u>ZrFe</u>	1.	.94
<u>ZrMn</u>	1.	.43
<u>ZrCr</u>	1.	.68
<u>ZrV</u>	1.	.74
<u>HfFe</u>	1.	.895
	.5	.415
	.2	.220
	.1	.124
	.05	.06

} Hf 3N contient 200 ppm de Fe

Système	concentrations (en % atomique)	
	nominale	analysée
<u>HfMn</u>	1.	.31
<u>HfCr</u>	1.	.66
<u>HfV</u>	1.	1.25

Les pertes à la fonte sont dépendantes des pressions de vapeur des impuretés à la température de fusion des matrices, les pressions de vapeur des impuretés étant beaucoup plus grandes que celle des matrices à cette température.

Pression de vapeur p (en mmHg) à la température de fusion T_f (en $^{\circ}\text{C}$)

	Ti	Zr	Hf
T_f	1668	1852	2222
$p(T_f)$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Pression de vapeur (mmHg) de l'impureté à la température de fusion de la matrice.

matrice impureté	Ti	Zr	Hf
V	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	.25
Cr	.25	4.	70
Mn	80.	300.	10^3
Fe	$7 \cdot 10^{-2}$	.6	2.

Appareillage

Le cryostat permet d'effectuer des mesures entre 1.5 et 300°K. La figure 2 montre une coupe de notre canne de mesure d'effet thermoélectrique. Il est possible d'y montrer 6 échantillons. Les fils de mesures et de chauffage passent dans le bain d'He avant d'entrer dans la canne par des transitions de résine coulée (Stycast 2850 GT). Ces transitions sont étanches même dans l'He superfluide. Les extrémités des échantillons sont maintenues par du métal dans leurs supports. Un gradient de l'ordre du degré est établi sur l'échantillon en chauffant le capuchon C. Ce gradient est mesuré par un thermocouple AuFe-Cromel.

L'enceinte S est chauffée et sa température est réglée à 1 m°K au-dessous de 4°K et à .01°K au-dessus par un régulateur Artronix modèle 5301. La température est mesurée par une résistance au germanium entre 1.5 et 40°K (Scientific Instrument modèle no 1), et une résistance au platine entre 40 et 300°K (Rosemount type E109)

Les mesures de résistivité ont été faites simultanément sur 16 échantillons dans une canne semblable à celle de l'effet thermo-électrique. Un échantillon du métal pur est toujours mesuré en même temps que ses alliages. Les échantillons sont supportés par des plaquettes de cuivre de 5 mm d'épaisseur. Les contacts électriques sur les échantillons ont été réalisés par des fils de palladium de .1 mm soudés par points. Ils ont environ 1 cm de longueur et sont soudés à l'étain aux fils de mesure. (Cuivre de .1 mm d'épaisseur.)

Les mesures de résistivité ont été faites par la technique des quatre points. Le courant passant à travers les échantillons est déterminé par mesure de la tension aux bornes d'une résistance étalon (Tettex). Ce courant est fourni par une source ultrastable (Laboratorium Voor Instrumentale Elektronica, Amsterdam, stabilité 2 μ A pour un courant de 1 A). Un inverseur de courant permet d'éliminer les contributions thermoélectriques parasites.

Les mesures de tension sont faites à l'aide d'un potentiomètre Honeywell (Rubicon modèle 2783), et d'un détecteur électronique de zéro (Keithley 147).

Le minimum de tension détectable de façon reproductible par ce montage est de 10 nV. La dérive peut être compensée avant chaque mesure. Les tensions mesurées sont exactes en valeurs absolues à 1 μ V près.

En résistivité l'erreur de mesure est inférieure à .1 %, mais le facteur géométrique peut introduire une erreur systématique maximum de 2 %.

Pour l'effet thermoélectrique l'erreur de mesure est de l'ordre de .5 %.

V MESURES

(26)

En 1961 Hake, Leslie et Berlincourt notent un minimum de résistivité dans des alliages dilués de TiMn, TiCr et TiFe ainsi qu'une magnétorésistance négative dans TiMn. En 1963⁽²⁷⁾ des mesures de susceptibilité confirment le moment magnétique de Mn dans TiMn ($\mu \sim 3.5 \mu_B/\text{atome}$). En 1965 Cape et Hake^(27') publient une série de mesures d'alliages dilués de Ti, Zr et Hf + éléments de transition. Ils ne parviennent pas à expliquer le minimum de résistivité par la récente théorie de Kondo. Ils l'attribuent à une dépendance en température du potentiel de diffusion de l'impureté.

Compte tenu du succès de l'interprétation de Kondo pour de nombreux systèmes, nous avons repris ces mesures en faisant varier systématiquement la concentration d'impureté et en effectuant des mesures d'effet thermoélectrique.

Nous présentons ci-dessous nos résultats puis nous les discuterons globalement. La figure 3 présente les mesures de résistivité des matrices dans lesquelles nous avons dilué des impuretés 3d.

TiMn

Nous avons préparé 4 échantillons de concentrations nominales .1, .2, .5 et 1. % puis deux autres de .025 et .05 % et enfin un de 2 % et un de 5 % séparément.

Les pertes à la fonte sont importantes et l'analyse du Mn pour les 4 premiers échantillons donne les résultats suivants:

Cn concentration nominale (% atomique)

Ca concentration analysée (% atomique)

Cn	Ca	Ca/Cn
.1	.06	.60
.2	.11	.55
.5	.29	.60
1.0	.66	.66

La figure 4 montre la résistivité de ces échantillons en fonction des concentrations analysées. On note que la résistivité résiduelle extrapolée à concentration nulle est plus grande que celle de l'échantillon pur. Ceci se reproduit pour les alliages de TiCr et TiV. Ce fait peut être dû à la présence d'une plus grande quantité de la phase α' dans l'alliage que dans le métal pur. La phase α' aurait alors une résistivité légèrement supérieure à celle de la phase α .

La figure 6 reproduit les mesures de résistivité de ce système. Nous constatons une décroissance de la résistivité lorsque la température croît, ceci jusqu'à environ 4°K . Cette décroissance peut atteindre 2.5 % de la résistivité de l'échantillon. La température du minimum de résistivité croît avec la concentration. Selon le modèle de Kondo cette croissance devrait se faire en $c^{1/5}$ mais il est difficile de l'évaluer car nous ne sommes pas certains que toutes les impuretés contribuent à l'effet observé (échantillon biphasé). D'autre part, selon des mesures de chaleur spécifique⁽²⁷⁾, le spectre de phonon n'est plus en T^5 au-delà de 4°K . Jusqu'à la concentration de 2 %, la phase α' s'enrichit en impuretés, $T_{\min}$ croît. L'échantillon de 5 % contient beaucoup de phase β et n'est plus comparable aux autres ($T_{\min}$ décroît).

La figure 7 montre la contribution $\Delta\rho$ de l'impureté à la résistivité obtenue par la différence $\rho_{\text{alliage}} - \rho(\text{Ti3N})$. Cette contribution est décroissante en température et suit une loi logarithmique. Cette décroissance s'observe jusqu'aux environs de 20°K ; au-delà une déviation à la règle de Matthiessen se manifeste. Cette déviation se reproduit dans tous nos systèmes et nous la commenterons plus loin. L'expression de Kondo prévoit $\Delta\rho = A - B \ln T$ avec des coefficients A et B linéaires en concentration.

Sur la figure 5 nous avons reporté les pentes logarithmiques de la figure 7 en fonction de la concentration nominale. (Le rapport concentration nominale/concentration analysée est

presque constant et tous les échantillons n'ont pas été analysés). Nous avons également reporté les résistivités résiduelles sur ce graphique.

Les pentes logarithmiques s'alignent jusqu'à .2 %. Le fait que la pente logarithmique extrapolée à concentration nulle ne soit pas nulle provient du manque de pureté de l'échantillon pur qui montre aussi un léger minimum de résistivité.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec les mesures de susceptibilité effectuées sur nos échantillons⁽²⁸⁾.

Ces mesures montrent une susceptibilité de Curie-Weiss avec une température de Curie négative de 5°K. Les moments magnétiques par atome évoluent selon la concentration de la façon suivante:

C	μ/μ_B
.1	4.35 $\pm$.1
.2	4.30
.5	3.4
1.	2.75

Le moment magnétique par atome de Mn décroît nettement à partir de .5 %; ceci peut être dû à l'apparition d'une plus grande quantité de phase β dans laquelle Mn n'est pas magnétique. L'apparition de transition supraconductrice dès .5 % confirme cette hypothèse. Par contre, ni les rayons X, ni les micrographies ne révèlent la présence de la phase β . Les micrographies sont semblables à celles de la littérature⁽¹⁸⁾⁽²⁹⁾.

Il est possible d'estimer la constante de couplage J de l'hamiltonien de Kondo à partir des pentes logarithmiques. En supposant Mn trivalent dans le Ti ($\mu_{\text{eff}} = 4.9 \mu_B$), on obtient $J = .065 \text{ eV}$.

La figure 8 reproduit les mesures de thermoélectricité. Elle présente un maximum aux environs de 8°K . Ce pic de thermoélectricité croît avec la concentration jusqu'à .5 %, se stabilise, puis décroît. Il se distingue bien du pic de phonon drag qui est négative et maximum à 50°K . Ce pic décroît lorsque la concentration d'impuretés croît.

La thermoélectricité confirme une petite contamination de l'échantillon de concentration .1 % dont la résistivité résiduelle était un peu trop grande.

La règle de Nordheim Görter n'est pas applicable à ces alliages qui ne suivent pas la règle de Matthiessen.

En conclusion ces échantillons TiMn montrent une décroissance logarithmique de $\Delta\rho$ entre 1 et 20°K , un pic de thermoélectricité centré à 8°K , et une susceptibilité de Curie-Weiss avec une température de Curie de -5°K . Ces comportements sont caractéristiques d'un effet magnétique du type Kondo.

TiCr

La figure 9 montre la résistivité résiduelle de cette série d'échantillon.

Du point de vue métallurgique, ce système est semblable à TiMn. Par contre la pression de vapeur du Cr étant plus faible les pertes à la fonte sont négligeables. L'analyse de l'échantillon de concentration nominale 1 % donne 1.05 %. Les échantillons de .5 % et 1 % montrent une transition supraconductrice entre 1.5 et 2°K .

La figure 11 décrit la résistivité de ces échantillons en fonction de la température. Un minimum apparaît entre 14 et 15°K , $T_{\min}$ croît avec la concentration.

Entre 1.5 et 11°K la décroissance de $\Delta\rho$ ($\rho_{\text{alliage}} - \rho_{\text{matrice}}$) se fait selon une loi en T^2 (figure 12). Les pentes de ces droites sont proportionnelles à la concentration (figure 10) et il est même possible en normalisant $\Delta\rho$ à 1.5°K de donner une description indépendante de la concentration de cette décroissance (figure 13). L'hypothèse d'alliage dilué est ainsi vérifiée pour une concentration atteignant 1 %. Au-delà de 12°K la décroissance de $\Delta\rho$ semble suivre une loi logarithmique, mais les déviations à la règle de Matthiessen (dès 20°K) nous empêchent de l'observer sur une plage de température suffisante.

La thermoélectricité (figure 12) montre un large pic positif entre 10 et 40°K. La position en température du maximum de ce pic croît avec la concentration en raison de la décroissance de la contribution négative du phonon drag avec la concentration. Ce maximum de thermoélectricité croît avec la concentration jusqu'à .2 % et se stabilise.

En conclusion TiCr présente un comportement magnétique du type Kondo. Il se caractérise par une décroissance en T^2 de $\Delta\rho$ entre 1.5 et 11°K. Il est possible d'en donner une description indépendante de la concentration par normalisation.

IV

La figure 15 montre la résistivité résiduelle de ces alliages en fonction de la concentration. L'échantillon de concentration nominale 1 % contient selon analyse 1.03 % de V. La phase β se manifeste par sa supraconduction dans les échantillons de .5 et 1 %.

La figure 16 décrit $\Delta\rho$ arbitrairement selon une échelle logarithmique. La déviation à la règle de Matthiessen empêche toute observation au-dessus de 20°K. Un effet magnétique ne peut

donc être mis en évidence par des mesures de résistivité s'il doit se manifester au-delà de cette température. La décroissance se produisant entre 200 et 300°K apparaît dans pratiquement tous les alliages de Ti, elle n'est donc pas caractéristique d'un effet magnétique.

Par contre les mesures de thermoélectricité (figure 17) permettent de trancher en faveur d'un léger effet magnétique en comparant les résultats de Ti + .5 V et Ti + .5 Nb (Nb est isoélectronique en V). A 25°K l'échantillon TiV montre une thermoélectricité légèrement supérieure à celle de TiNb. Cette légère supériorité se remarque encore vers 60°K et vers 150°K. A 300°K les 2 échantillons ont la même thermoélectricité. Il semble donc qu'un effet magnétique se manifeste par un très large pic entre 30 et 200°K.

TiFe

Ces alliages présentent une difficulté supplémentaire par la très faible solubilité du Fe dans le Ti α (.01 % à 500°C en phase α ⁽²⁴⁾ alors qu'elle est de .3 à .4 % pour les alliages étudiés jusqu'ici). La phase β apparaît pour toutes les concentrations mesurées.

La résistivité résiduelle de ces alliages est donnée par la figure 18. Ces résistivités sont environ 2 fois plus faibles que celles des autres alliages. L'échantillon de concentration .05 % a été préparé séparément des autres.

Ces échantillons montrent un minimum de résistivité (figure 19) qui n'évolue pas avec la concentration. La figure 20 montre que $\Delta\rho$ suit bien une loi logarithmique mais par contre la pente logarithmique n'évolue pas avec la concentration. Ces faits démontrent que la quantité de Fe entrant en solution dans les phases

α ou α' reste stationnaire; nous sommes au-delà d'une solubilité maximum. Il est possible que la transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha'$ s'opère moins volontiers dans cet alliage.

Une relativement grande quantité de phase β permettrait de comprendre l'absence d'effet magnétique en thermoélectricité (figure 21). Elle peut contribuer de façon dominante à la diffusion et masquer l'effet magnétique. Remarquons néanmoins un très léger pic à 15°K pour l'échantillon de .05 %. Pour les concentrations supérieures, la quantité de phase β augmente et le pic disparaît.

Ces échantillons contiennent une quantité appréciable de phase β , mais il est néanmoins possible de conclure à un comportement du type Kondo pour les impuretés dissoutes dans la phase α .

Les alliages de TiNi et TiCo ne montrent pas d'effets magnétiques en résistivité et selon l'effet thermoélectrique entre 1.5 et 300°K. La figure 22 reproduit les mesures d'effet thermoélectrique.

ZrMn

La métallurgie de ce système est semblable à celle de TiMn. Il n'est par contre pas possible d'observer la transition supraconductrice de la phase β ($T_c < 1.5^\circ\text{K}$).

La figure 23 montre la résistivité résiduelle de ces échantillons en fonction de la concentration. La résistivité (figure 25) passe par un minimum dont la température évolue avec la concentration. $T_{\min}$ de l'échantillon 1 % est la même que celle de l'échantillon .5 %.

$\Delta\rho$ décroît selon une loi logarithmique entre 1.5 et 10°K (figure 26). La pente logarithmique est linéaire selon la concentration (figure 24).

L'effet thermoélectrique montre un pic à 4°K (figure 27). Ce système montre un effet du type Kondo. L'échantillon de 1 % n'est pas comparable aux autres du fait de sa métallurgie (phase β en quantité appréciable).

ZrCr

La résistivité résiduelle de ces échantillons est donnée par la figure 28. Les échantillons de concentration .05 et .3 % ont été préparés séparément des autres. Leur résistivité résiduelle est plus faible.

Les mesures de résistivité sont reproduites sur la figure 29, et la figure 30 montre $\Delta\rho$ sur une échelle de température logarithmique. Seul l'échantillon de concentration .3 % montre nettement une pente négative.

La figure 31 reproduit les mesures d'effet thermoélectrique. Les échantillons .05 et .3 % montrent un pic à 5°K supérieur à celui de Zr_3N . L'échantillon de .1 % montre encore un léger pic, mais celui de .2 % n'a pas d'effet thermoélectrique supérieur à celui de Zr_3N à 5°K .

Ce système présente des difficultés métallurgiques. On ne peut les expliquer par une contamination des échantillons préparés en série, car l'échantillon de .2 % présente une faible résistivité résiduelle et ne montre pas de pic de l'effet thermoélectrique, alors que celui de .1 % montre une plus grande résistivité résiduelle et un léger pic d'effet thermoélectrique.

La mauvaise solubilité du Cr dans Zr (.16 % à 700°C) est certainement la cause de ces difficultés. Il se peut également que les conditions de refroidissement soient très critiques dans ce cas.

Ce système semble présenter un effet magnétique du type Kondo. Toutefois, cet effet est très faible et la métallurgie délicate de ce système rend son observation difficile.

ZrV

La figure 32 donne les résistivités résiduelles en fonction de la concentration. La résistivité de cet alliage ne présente rien de remarquable. La figure 33 montre $\Delta\rho$ arbitrairement sur une échelle logarithmique. L'effet thermoélectrique ne révèle pas d'effet magnétique, même en le comparant à celui de l'échantillon ZrNb.(figure 33a)

ZrFe

La figure 34 reproduit les résistivités résiduelles de ces alliages. Un changement de phase apparaît entre les concentrations de .1 et .2 %. L'échantillon de concentration .2 % montre une résistivité résiduelle inférieure à celle de la matrice. Nous n'avons pas observé d'effet magnétique en résistivité (figure 35), ni selon l'effet thermoélectrique dans la phase α de ce système (figure 36).

Les systèmes ZrCo et ZrNi n'ont été étudiés que pour une seule concentration. (Nous n'avons donc pas examiné leurs métallurgies selon l'évolution de la résistivité résiduelle en fonction de la concentration.) Ils ne présentent pas d'effets magnétiques entre 1.5 et 300°K (figure 36). Les mesures de susceptibilité de Cape et Hake montrent que le Co n'est pas magnétique dans le Zr.

HfMn

La figure 37 montre les résistivités résiduelles de ces échantillons en fonction de la concentration. Les pertes de Mn à la fonte sont importantes, l'échantillon de concentration nominale 1 % ne contient que .3 % de Mn après analyse. La figure 39 reproduit les mesures de résistivité entre 1.5 et 30°K. La résistivité passe par un minimum entre 8 et 11°K selon la concentration.

L'Hf3N contient suffisamment d'impureté pour montrer un minimum en résistivité; il est de ce fait difficile de travailler à très basse concentration. La figure 40 donne $\Delta\rho$ selon $\ln T$, son comportement est linéaire entre 1.5 et 12°K. Les pentes logarithmiques sont linéaires selon la concentration (figure 38). Le fait que la pente extrapolée à concentration nulle soit non nulle, provient de la mauvaise pureté de Hf3N. L'échantillon de concentration 1 % présente un problème de solubilité ou de phase.

L'effet thermoélectrique montre un pic vers 5°K (figure 41). Ce système présente en résistivité et en effet thermoélectrique un comportement magnétique de type Kondo.

HfCr

La figure 42 donne les résistivités résiduelles de ces échantillons. La figure 44 reproduit les mesures de résistivité en température. La température $T_{\min}$ croît avec la concentration jusqu'à .5 %. Les échantillons de .5 et 1 % présentent des transitions supraconductrices entre 1.5 et 3°K. Ils possèdent une fraction appréciable de phase β et leur minimum de résistivité est moins marqué. La concentration analysée de l'échantillon de concentration nominale 1 % est de .66 %. La décroissance en

température de $\Delta\rho$ suit une loi logarithmique (figure 45). Au-delà de .2 % la pente n'est plus proportionnelle à la concentration (figure 43).

L'effet thermoélectrique présente un pic vers 6°K (figure 46).

Ce système présente par sa résistivité et par son effet thermoélectrique un effet magnétique du type Kondo. Sa métallurgie ne permet pas d'interprétation quantitative au-delà d'une concentration de .2 %.

La valeur positive élevée de l'effet thermoélectrique de ce système le rend intéressant pour les mesures à basse température par thermocouple. Opposé à AuFe il donnerait $\sim 24 \mu\text{V}/^{\circ}\text{K}$ à 10°K .

HfV

La figure 47 donne les résistivités résiduelles. Ce système peut présenter un effet magnétique au-dessus de 20°K . Il n'est pas observable en résistivité en raison de la déviation à la règle de Matthiessen.

Il sera également difficile de l'observer selon l'effet thermoélectrique s'il se manifeste dans la région du phonon drag.

Par contre en comparant l'effet thermoélectrique de ces alliages à celui de HfNb il est possible de distinguer un effet magnétique du V dans Hf. L'effet thermoélectrique croît plus vite à basse température dans Hf + .5% V ($4 \mu\text{V}/^{\circ}\text{K}$ à 20°K) que dans Hf + .5% Nb ($2 \mu\text{V}/^{\circ}\text{K}$ à 20°K). Il reste supérieur jusqu'à 200°K dans l'échantillon HfV; à 300°K l'effet thermoélectrique est pratiquement le même dans les deux échantillons (figure 48).

HfFe

Il a été possible dans ce système de mettre en évidence l'apparition et l'évolution de la phase β en fonction de la concentration (figure 49). Dès la concentration de .5 % on devine un tracé ponctuel qui évolue vers une structure filamentaire caractéristique de la phase β . Les résistivités résiduelles montrent bien l'apparition d'une seconde phase (figure 50).

La figure 52 décrit la résistivité de ces alliages. Entre 1.5 et 4°K la décroissance de $\Delta\rho$ se fait selon une loi en T^2 . Entre 5 et 12°K elle suit une loi logarithmique (figure 53). Les pentes logarithmiques ne sont pas linéaires selon la concentration, par contre elles suivent une relation linéaire selon la résistivité résiduelle (figure 51). Cela signifie que la phase β contribue très peu à la résistivité. Peut-être est-ce le fait de sa structure ponctuelle. Ceci nous permet une description indépendante de la concentration en normalisant les $\Delta\rho$ par leur valeur à 4°K (figure 54). Les remontées plus ou moins rapides aux environs de 15°K correspondent à l'ordre selon lequel les échantillons ont été fondus. Cette déviation provient donc essentiellement des impuretés introduites par les fontes successives.

Le pouvoir thermoélectrique (figure 55) montre un pic à 7°K. Remarquons que ce pic d'effet thermoélectrique est positif.

La contribution d'une impureté au pouvoir thermoélectrique peut être soit positive soit négative. Elle est proportionnelle à $dn_d/d\varepsilon$ pour $\varepsilon = \varepsilon_F$. Son signe dépend alors de la position de l'état lié virtuel par rapport à ε_F dans le système.

Ce système se différencie d'autres tels que CuT et AuT dans lesquels on observe un changement de signe de l'effet thermoélectrique en passant du Mn au Fe.

Les systèmes HfCo et HfNi ont été mesurés selon 2 concentrations (.05 % et .5 %). Ils ne présentent pas d'effets magnétiques entre 1.5 et 300°K en résistivité ni selon l'effet thermoélectrique (figure 56). Les mesures de susceptibilité de Cape et Hake montrent que le Co n'est pas magnétique dans l'Hf.

Déviations à la règle de Matthiessen

La règle de Matthiessen est applicable lorsque les diffusions des électrons par les phonons et par les impuretés sont indépendantes. Elle permet le calcul de la contribution à la résistivité de l'impureté d'un alliage par la différence $\rho_{ia} = \rho_{alliage} - \rho_{matrice}$.

Les déviations à cette règle peuvent avoir diverses origines (30), (31), (32), (33), mais dans le cas de nos alliages la plus certaine est la présence de deux bandes de conduction.

Le Ti possède 2 électrons s et 2 électrons d par atome. Des mesures photoélectriques⁽³⁴⁾ permettent de calculer son niveau de Fermi ($\epsilon_F = 4.16$ eV). Cette valeur est proche de celle obtenue par un calcul de bande⁽³⁵⁾ ($\epsilon_F = 4.5$ eV).

Il est également possible de calculer ϵ_F à partir de la densité d'état η , dans le modèle des électrons libres : $\epsilon_F = 3z/\eta = 4.2$ eV. Il faut pour cela attribuer une charge $z = 2$ aux atomes de la matrice, et il y a 2 électrons de conduction par atome.

La conduction est donc essentiellement assurée par les électrons s. Les électrons d se caractérisent par une faible mobilité et une grande densité d'état au niveau de Fermi. Cette grande densité d'état favorise les transitions d'électrons de la bande s à la bande d. C'est ainsi que Mott⁽³⁶⁾ interprète les grandes résistivités et chaleurs spécifiques à basse température des métaux de transition.

Barber⁽³⁷⁾ a calculé la contribution de ces transitions à la résistivité en fonction de la température. Elle varie selon T^2 , il faut donc s'attendre à un terme $\rho_{phonon} = AT^2 + BT^5$, avec $\rho_{phonon} = \rho - \rho(1.5^\circ K)$ pour le métal pur. Sur la figure 57 nous

avons tracé ρ_{ph}/T^2 en fonction de T^3 pour Ti. Nous obtenons une relation linéaire jusqu'à 30°K. Au-delà de cette température, les interactions phonon-phonon deviennent prédominantes et les transitions s-d sont bloquées.

La même observation a été faite sur le Zr et sur l'Hf, et nous pouvons en conclure que la résistivité de ces métaux indique bien l'existence de deux bandes de conduction.

Sondheim et Wilson⁽³⁸⁾ ont donné une interprétation de la déviation de la règle de Matthiessen pour un métal possédant deux bandes de conduction. Ils appliquent la règle de Matthiessen à chaque bande séparément puis somment leur conductivité. Ils calculent ainsi une déviation Δ :

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{\gamma \rho_{ph}} + \frac{1}{\beta \rho_{ia}}$$

γ est un paramètre indépendant de la température. β peut être dépendant de la température mais il caractérise le métal hôte (c'est-à-dire il reste le même quelle que soit l'impureté.).

Cette relation a été vérifiée pour les alliages dilués AuT, T pouvant être une impureté magnétique ou non⁽³⁹⁾. (Le modèle de conduction par 2 bandes est applicable à l'Au du fait de sa surface de Fermi particulière, décomposable en ventres et en cous⁽⁴⁰⁾.) En tenant compte de cette déviation Loram⁽⁴¹⁾ a extrapolé un comportement Kondo pour AuCuFe dans une région de température où les déviations de Matthiessen en masquaient l'observation.

Pour tous nos systèmes nous avons examiné la déviation à la règle de Matthiessen exposée ci-dessus en faisant l'approximation $\rho_{ia} = \rho_{io} = \text{cte}$, car la résistivité de l'impureté ne varie que très peu. Ainsi

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{\beta \rho_{ph}} + \frac{1}{\gamma \rho_{ph}}$$

En traçant $\frac{1}{\Delta}$ en fonction de $\frac{1}{\rho_{i0}}$ (indirectement en fonction de la concentration) à température fixe, on doit obtenir une relation linéaire. La température est un paramètre selon lequel on observa la dépendance de β et γ .

D'une manière générale cette description linéaire a été observée pour tous les alliages dont les résistivités résiduelles dépendent linéairement de la concentration. La figure 58 reproduit l'un des meilleurs résultats de cette interprétation.

En conclusion, la déviation à la règle de Matthiessen observée dans nos alliages peut être interprétée par la présence de deux bandes de conduction. Cependant l'état métallurgique de certains échantillons rend cette observation délicate.

VI DISCUSSION

Le tableau ci-dessus résume les résultats de nos mesures.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ti	+	+ (0)	+ (3.5)	+ (0)	- (0)	-
Zr	-	+ (.2)	+ (3.5)	- (0)	- (0)	-
Hf	+	+ (1.7)	+ (3.8)	+ (.7)	- (0)	-

Les chiffres entre () sont les moments (μ/μ_B) magnétiques mesurés par Cape et Hake.

Les signes + (et -) désignent les systèmes dans lesquels nous avons observé (ou non) un effet magnétique de type Kondo entre 1.5 et 300°K. Cet effet s'est manifesté par :

- un minimum de résistivité et une décroissance de la contribution de l'impureté à la résistivité ($\Delta\rho$) en $\ln T$ ou/et en T^2 .
- un pic de l'effet thermoélectrique.

La métallurgie délicate de ces alliages met en cause l'aspect quantitatif des résultats de certains systèmes (TiFe, ZrCr) mais non leur aspect qualitatif.

L'étude des propriétés de ces systèmes en fonction de la concentration permet l'observation comparative de l'effet magnétique d'une part et de la qualité métallurgique des échantillons d'autre part.

On constate l'apparition de la phase β lorsque la résistivité résiduelle n'est plus linéaire selon la concentration. Parallèlement la pente logarithmique ne croît plus avec la concentration.

De plus, dans certains alliages la phase β se manifeste par une transition supraconductrice au-dessus de 1.5°K .

Nous avons fait figurer dans la table ci-dessus les moments magnétiques mesurés par Cape et Hake. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons de concentration nominale .1 et .2 %.

En comparant le moment mesuré sur nos échantillons TiMn de mêmes concentrations à leur valeur, nous pouvons admettre une meilleure dilution dans nos échantillons que dans les leurs. Le mode de préparation en est certainement la cause.

Le fait que leur TiFe ne présente pas de moment magnétique, est certainement dû à la mauvaise solubilité du fer, comme le montrent également nos mesures.

Un argument métallurgique doit aussi être invoqué pour leur TiCr, car ils n'ont observé ni moment magnétique, ni minimum de résistivité dans cet alliage. Le moment magnétique du Fe dans l'Hf ($\mu = .7\mu_B$) est certainement trop faible. Remarquons encore que leurs minimums de résistivité sont beaucoup moins marqués que les nôtres.

Ainsi compte tenu des aspects métallurgiques des échantillons, les mesures de susceptibilité confirment l'état magnétique des impuretés de ces alliages.

Pour plusieurs systèmes nous avons vérifié l'hypothèse des alliages dilués en donnant une description de $\Delta\rho$ indépendante de la concentration. Lorsque ce n'était pas possible nous avons néanmoins pu vérifier la dépendance linéaire de la pente logarithmique en concentration.

D'une manière générale, lorsque la résistivité résiduelle ne dépend plus linéairement de la concentration, la dépendance linéaire de la pente logarithmique en concentration n'est plus observée (échantillon biphasé ou mauvaise dilution).

Il est intéressant de rapprocher nos mesures de celles effectuées sur d'autres systèmes.

Pour un alliage dans lequel on ne prévoit pas de magnétisme localisé (AlT, T pour élément de transition 3d), on a un seul état lié virtuel dégénéré de spin. Si T décrit la série de transition du Sc au Ni, l'énergie de l'état augmente et traverse le niveau de Fermi à peu près au milieu de la série. Ce passage par le niveau de Fermi se manifeste par un maximum de la résistivité résiduelle.

Par contre pour un alliage présentant un magnétisme localisé (CuT), les niveaux liés virtuels sont découplés et passent successivement le niveau de Fermi lorsque T décrit la série de transition. La résistivité résiduelle passe par deux maximums (figure 59)⁽⁴³⁾.

Ces résultats sont souvent cités comme preuve de l'existence de l'état lié virtuel⁽⁴⁴⁾. Comparons-les à ceux de nos alliages.

Le tableau ci-dessous donne les contributions à la résistivité résiduelle des impuretés 3d dans les matrices Ti, Zr et Hf (en $\mu\Omega/\%$ atomique). Les chiffres entre () sont les pentes logarithmiques ($\mu\Omega/\%$ atom. $\text{Ln}^{\circ}\text{K}$). Il a été tenu compte des concentrations analysées et non nominales pour le calcul de ces grandeurs. Nous reproduisons également ici les densités d'état η calculées par Kneip et al⁽⁴²⁾ (état par eV, par atome, par direction de spin).

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	η
Ti	3.5	5.0 (0.46)	12.0 (0.74)	9.2	3.0	6.0	0.71
Zr	5.1	3.0 (<0)	14.0 (0.27)	1.0	—	—	0.59
Hf	7.0	18.5 (0.87)	8.0 (0.40)	23.0 (1.22)	1.4	1.4	0.46

Nous constatons que la résistivité résiduelle des alliages de Ti passe par un maximum pour TiMn alors que celle des alliages d'Hf passe par deux maximums, HfCr et HfFe. Les alliages TiT s'apparentent donc à AlT et HfT plutôt à CuT. Notons encore que la pente logarithmique suit la même variation que la résistivité résiduelle.

L'examen de la résistivité résiduelle semble donc montrer un découplage du niveau virtuel moindre dans le Ti que dans l'Hf. Cette différence ne peut s'expliquer par une décroissance de la largeur (Γ) du niveau virtuel. En effet

$$\Gamma \approx \frac{\epsilon_F}{3} \quad \text{pour les impuretés 3d}$$

$$\text{et } \epsilon_F \approx \frac{3Z}{\eta}$$

Or la densité d'état décroît selon la séquence Ti, Zr, Hf Γ devrait donc croître selon la même séquence et ainsi le découplage serait meilleur dans le Ti que dans l'Hf. Cet argument va à l'encontre de l'observation expérimentale.

Nous n'avons pas considéré jusqu'ici le niveau lié virtuel par rapport à la structure de bande de la matrice. Dans le cas du Ti ce niveau 3d est en présence d'une bande 3d, alors que dans l'Hf il est en présence d'une bande 5d. Les fonctions d'onde atomiques 3d et 5d diffèrent par leurs parties radiales, leurs parties angulaires étant identiques.

Cette différence permettrait d'expliquer un moindre découplage du niveau lié virtuel du Ti que de l'Hf, par un plus grand recouvrement des fonctions d'onde 3d et du niveau virtuel que des fonctions d'onde 5d et du niveau virtuel.

Dans le Ti le terme $V_{kd}^{(*)}$ serait du même ordre de grandeur que le recouvrement des liaisons fortes. Il serait plus faible dans l'Hf où il se formerait un véritable état lié virtuel au site de l'impureté. Dans le Ti l'état 3d de l'impureté s'apparenterait

(*) V_{kd} dans le modèle d'Anderson est le terme de mélange qui mesure l'amplitude du couplage s-d (électrons de conduction s - niveau d

plus volontiers à un magnétisme de bande.

Cet argument reste plausible si on considère les moments magnétiques mesurés par susceptibilité. De toutes les impuretés 3d, le Mn possède le plus grand moment magnétique dans les 3 matrices Ti, Zr, Hf. En résistivité l'effet magnétique le plus grand est également donné par le Mn dans le Ti et le Zr mais pas dans l'Hf.

Selon l'image que nous nous sommes faite de l'état virtuel de l'Hf, les niveaux sont bien découplés, et pour HfMn $d\uparrow$ et $d\downarrow$ sont disposés symétriquement au-dessus et au-dessous de ϵ_F . Cette situation est favorable à l'apparition d'un moment magnétique mais est moins favorable aux diffusions résonnantes que celle de HfCr ou HfFe où l'un des niveaux d est proche du niveau de Fermi. Les mesures du moment magnétique sont donc compatibles avec l'image de l'état virtuel que donnaient les résistivités résiduelles.

La température de Kondo est donnée par

$$T_K = \frac{D}{k} \exp - \frac{1}{|J|n(\epsilon_F)}$$

Ainsi une grande densité d'état au niveau de Fermi tend à élever T_K .

Il est délicat d'estimer la température T_K de nos alliages car nous n'observons pas toujours le changement de régime $\ln T \rightarrow T^2$ en résistivité; et à plus haute température les déviations à la règle de Matthiessen masquent la décroissance dès 20°K. Le maximum du pic d'effet thermoélectrique reste un bon critère.

Voici les estimations de T_K que l'on peut faire sur nos systèmes :

	V	Cr	Mn	Fe
Ti	120	25	5	14
Hf	120	8	6	7

T_K en $^{\circ}K$

Nous notons :

- La T_K des alliages dilués de Mn est la plus faible du fait du spin maximum de Mn.
- Les T_K de HfCr, HfMn et HfFe sont très proches alors qu'ils sont nettement distincts pour les systèmes de Ti.

Le dernier point serait à rapprocher de la densité d'état au niveau de Fermi vraisemblablement plus grande de HfCr et HfFe que celle de HfMn du fait du découplage du niveau lié virtuel. Mais l'observation expérimentale ne suit pas l'interprétation que permet le calcul de Kondo. L'estimation des T_K de ces systèmes doit être reconsidérée en tenant compte de la présence d'une bande de conduction d.

Les mesures de résistivité résiduelle du moment magnétique des impuretés et les températures de Kondo de nos alliages montrent qu'une distinction est à faire entre les systèmes TiT et HfT du fait de la présence d'électrons 3d et 5d des matrices. Le niveau lié virtuel est mieux découplé dans l'Hf que dans le Ti.

Cette évolution du niveau lié virtuel des systèmes TiT à HfT permet de comprendre la situation intermédiaire des alliages ZrT. Les mesures de résistivité des systèmes ZrT montrent que le niveau lié virtuel n'est pas découplé. La comparaison des densités d'état du Zr et du Ti permet de prévoir un niveau lié virtuel plus large dans le Zr que dans le Ti. D'autre part le recouvrement des fonctions d'onde 4d et du niveau lié virtuel peut être encore proche du recouvrement des liaisons fortes.

Il est ainsi possible de comprendre que les systèmes ZrT soient moins favorables à l'apparition d'effets magnétiques de type Kondo que les systèmes TiT ou HfT.

VII CONCLUSION

Le but de ce travail était d'examiner les effets magnétiques des impuretés 3d dans les matrices Ti, Zr et Hf. Il en ressort qu'en phase α certains de ces alliages montrent un effet magnétique de type Kondo (voir table p. 31).

Cet effet a été observé par un pic de l'effet thermoélectrique et une décroissance en $\ln T$ et/ou en T^2 de la contribution de l'impureté à la résistivité pour des températures croissantes entre 1.5 et 20°K.

Les mesures de susceptibilité de Cape et Hake confirment l'état magnétique de ces impuretés dans ces alliages.

Une déviation à la règle de Matthiessen masque l'observation de l'effet magnétique au-delà de 20°K. Cette déviation est due à la présence de 2 bandes de conduction dans la matrice. Elle peut être interprétée par le calcul que proposent Wilson et Sondheimer pour de telles situations.

La métallurgie délicate de certains systèmes met en cause l'aspect quantitatif de leurs mesures, mais non leurs aspects qualitatifs.

Dans les systèmes de métallurgie favorable la décroissance de $\Delta\rho$ peut être décrite indépendamment de la concentration.

L'investigation systématique de ces alliages a permis d'observer l'évolution de l'état lié virtuel en présence d'une bande d. L'examen des résistivités résiduelles (par % atomique) en fonction du type d'impureté révèle qu'une distinction est à faire entre les alliages de Ti et ceux d'Hf. Si T décrit la série de transition 3d, les résistivités résiduelles de TiT passent par un pic, pour TiMn, alors que celles de HfT passent par 2 pics, pour HfCr et HfFe.

Selon le modèle de Friedel, il y a un moindre découplage du niveau lié virtuel dans le Ti que dans l'Hf.

Ce moindre découplage du niveau lié virtuel dans le Ti que dans l'Hf peut être expliqué par un plus grand recouvrement des fonctions d'onde 3d du Ti et du niveau lié virtuel que des fonctions d'onde 5d de l'Hf et du niveau lié virtuel.

Ainsi les systèmes TiT s'apparentent à AlT et les systèmes HfT à CuT, sans qu'aucune distinction ne soit possible entre eux tant en résistivité que selon l'effet thermoélectrique.

Toutefois l'examen des T_K montre que l'estimation de ces températures à partir du calcul de Kondo n'est pas pleinement satisfaisante. Notons que la structure de bande de nos alliages est plus complexe que celle prévue dans le modèle de Kondo.

Genève, le 30 juin 1974

REFERENCES

- (1) G.T. Rado, H. Suhl
Magnétisme V, Acad. Press New York, 1973
- (2) H. Alloul, P. Bernier
Le magnétisme des alliages dilués, Université Paris Sud - Orsay
Janvier 1973
- (3) J. Friedel
Nuovo Cimento, Suppl. 52, 287 (1958)
- (4) J. Kondo
Prog. Theor. Phys. 32, 37 (1964)
- (5) Y. Nagaoka
Phys. Rev. 138, A515 (1965)
- (6) H. Suhl
Phys. Rev. 138, A1112 (1965)
- (7) N. Rivier, V. Zlatic
J. Phys. F, Met. Phys. 2, L87 (July 1972)
- (8) N. Rivier, V. Zlatic
J. Phys. F, Met. Phys. 2, L99 (September 1972)
- (9) N. Rivier, M.J. Zuckermann
Phys. Rev. Lett. 21, 904 (1968)
- (10) A.J. Heeger
Graduate Lectures on Solid State Physics, University of Geneva
(1968)
- (11) J.R. Schrieffer
J. Applied Phys. 38, 1143 (1967)
- (12) N. Rivier, D. Mac Laughlin
J. Phys. F, Met. Phys. 1, L48 (1971)
- (13) J. Kondo
Prog. Theor. Phys. 34, 372 (1965)

- (14) H. Suhl, D. Wong
Physics 3, 17 (1967)
- (15) K. Fischer
Z. Physik 225, 444 (1969)
- (16) B. Matthias et al.
Phys. Rev. 115, 1597 (1959)
- (17) R.L. Falge
Phys. Rev. Lett. 11, 248 (1963)
- (18) J.A. Cape
Phys. Rev. 132, 1486 (1963)
- (19) R.R. Hake, J.A. Cape
Phys. Rev. 135, 1151 (1964)
- (20) R.H. Ericksen
Acta metalurgica 17, 553 (1969)
- (21) R.R. Hake, D.H. Leslie, T.G. Berlincourt
J. Phys. Chem. Solids 20, 177 (1961)
- (22) J.C. Ho, E.W. Collings
Phys. Rev. B6, 3727 (1971)
- (23) B.S. Hickman
Trans. Met. Soc. AIQE 245, 1329 (1969)
- (24) E. Raub, C.H. Raub, E. Roschel, V.B. Compton, T.H. Geballe,
B.T. Matthias
J. of Less-Common Metals 12, 36 (1967)
- (26) R.R. Hake, D.H. Leslie, T.G. Berlincourt
Phys. Rev. 127, 170 (1961)
- (27) P. Donzé, Communication privée
- (27') J.A. Cape, R.R. Hake
Phys. Rev. 139, 142 (1965)
- (27'') E.W. Collings, J.C. Ho
Phys. Rev. B , 238 (1970)

- (28) P. Donzé, A. Treyvaud, Communication privée
- (29) Titanium, Mac Quillan, butterworth scientific publication (1956)
- (30) J.S. Dugale, Z.S. Basinski
Phys. Rev. 157, 552 (1967)
- (31) B. Loegel, F. Gautier
J. Phys. Chem. Solids 32, 2723 (1971)
- (32) I.A. Campbell, A. Fert, A.R. Pomeroy
Phil. Mag. 15, 977 (1967)
- (33) A.D. Caplin, C. Rizzuto
J. Phys. C, 3, 1117 (1970)
- (34) H.C. Rentschler, D.E. Henry
Trans. Electrochem. Soc. 87, 289 (1945)
- (35) R.M. Welch, E.H. Hygh
Phys. Rev. B 4, 4271 (1971)
- (36) N.F. Mott, H. Jones
Theory of property of metals and alloys, p. 267, édit. 1958
- (37) W.G. Barber
Proc. R. Soc. A158, 383 (1937)
- (38) E.H. Sondheimer, A.H. Wilson
Proc. R. Soc. 190 (1947)
- (39) T.E. Whall, P.J. Ford, J.W. Loram
Phys. Rev. B6, 3501 (1972)
- (40) J.M. Ziman
Phys. Rev. 121, 1320 (1961)
- (41) J.W. Loram, T.E. Whall, P.J. Ford
Phys. Rev. B2, 857 (1970)

- (42) G.K. Kneip
Phys. Rev. 130, 1687 (1963)
- (43) J. Friedel
Suppl. vol. VII, Série X, Nuovo Cimento 287 (1958)
- (44) H. Alloul, P. Bernier
Magnétisme des alliages dilués p. 19 (1973)

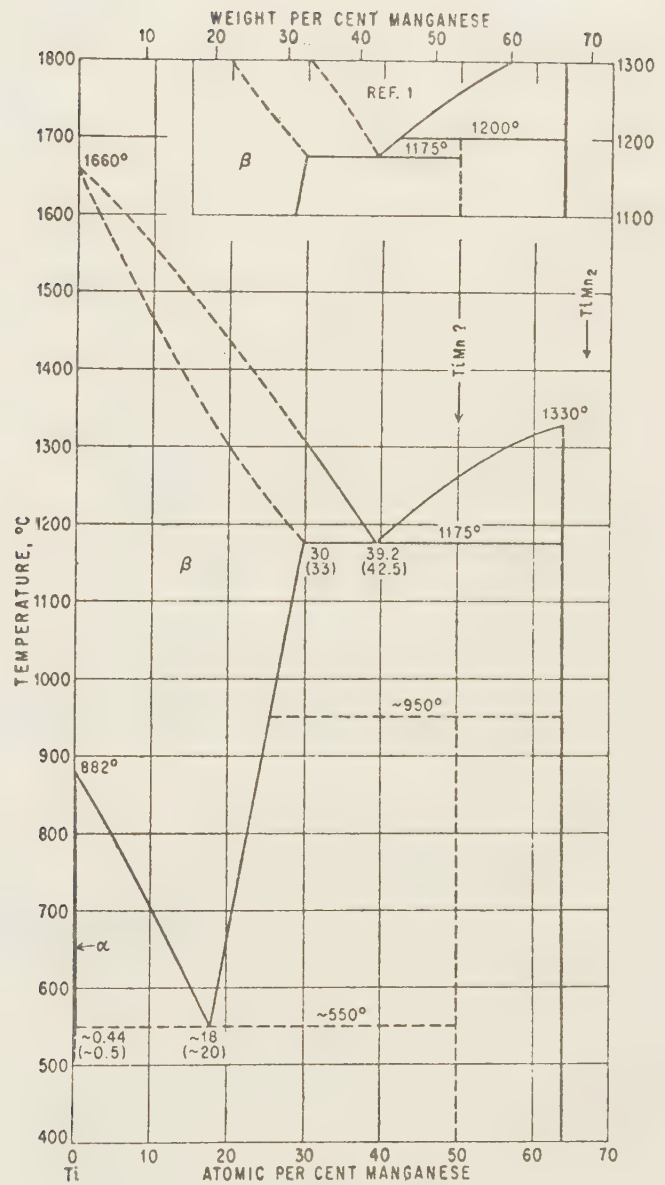
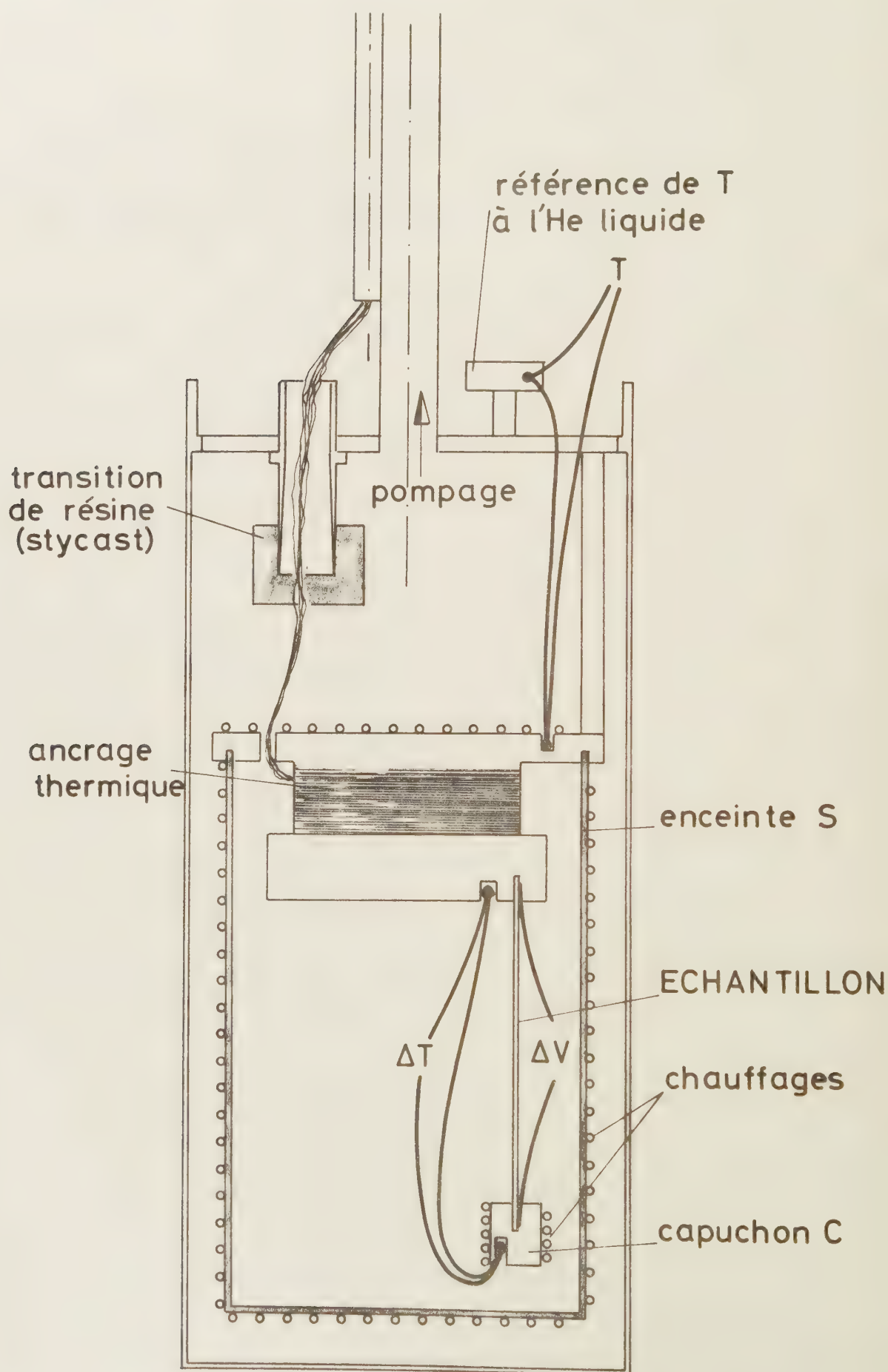


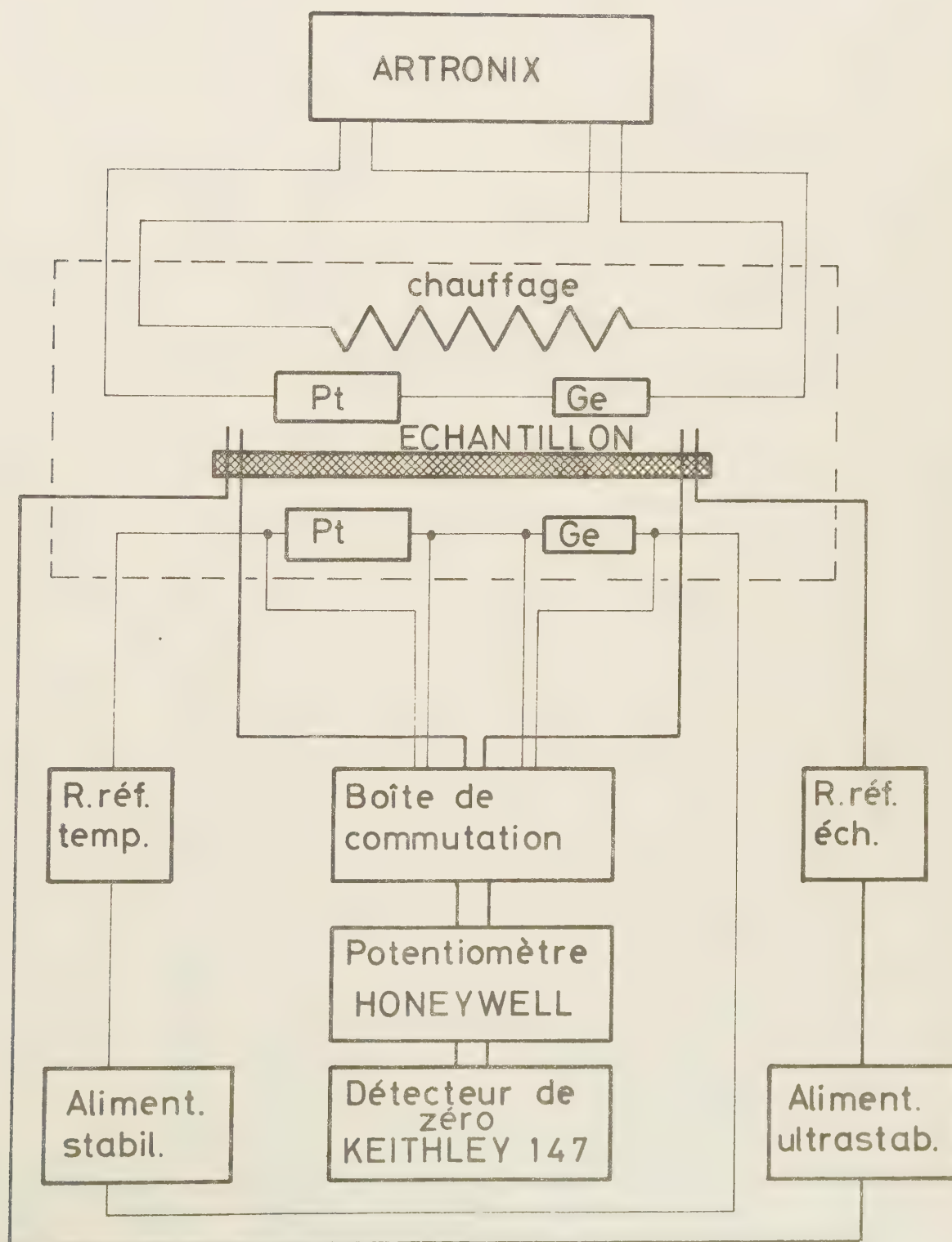
Fig. 530. Mn-Ti. (See also Note Added in Proof.)

Fig.1

CANNE DE MESURE DE L'EFFET THERMOELECTRIQUE



SCHEMA DE PRINCIPE DES MESURES DE RESISTIVITES



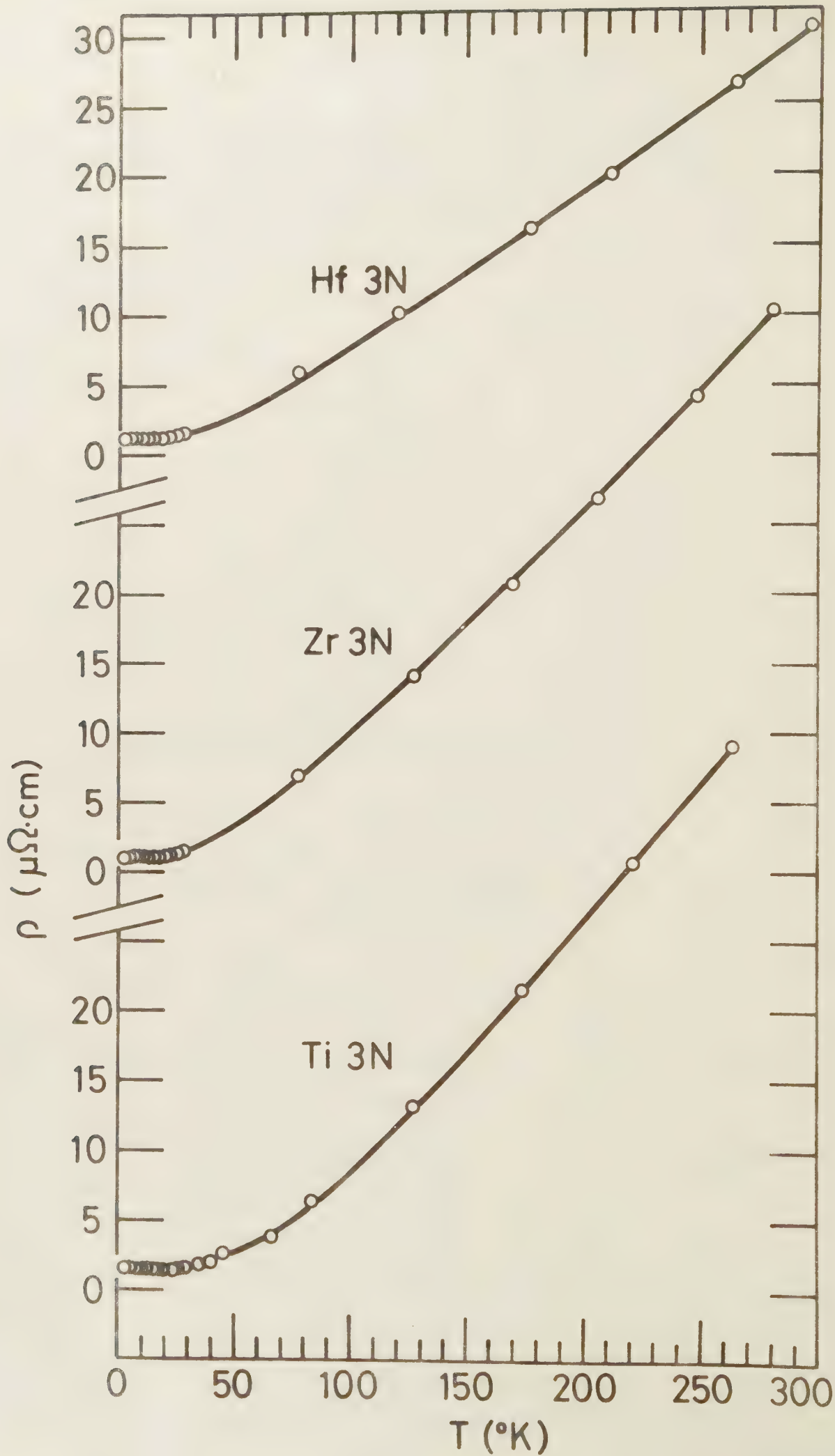


Fig.3

Ti Mn

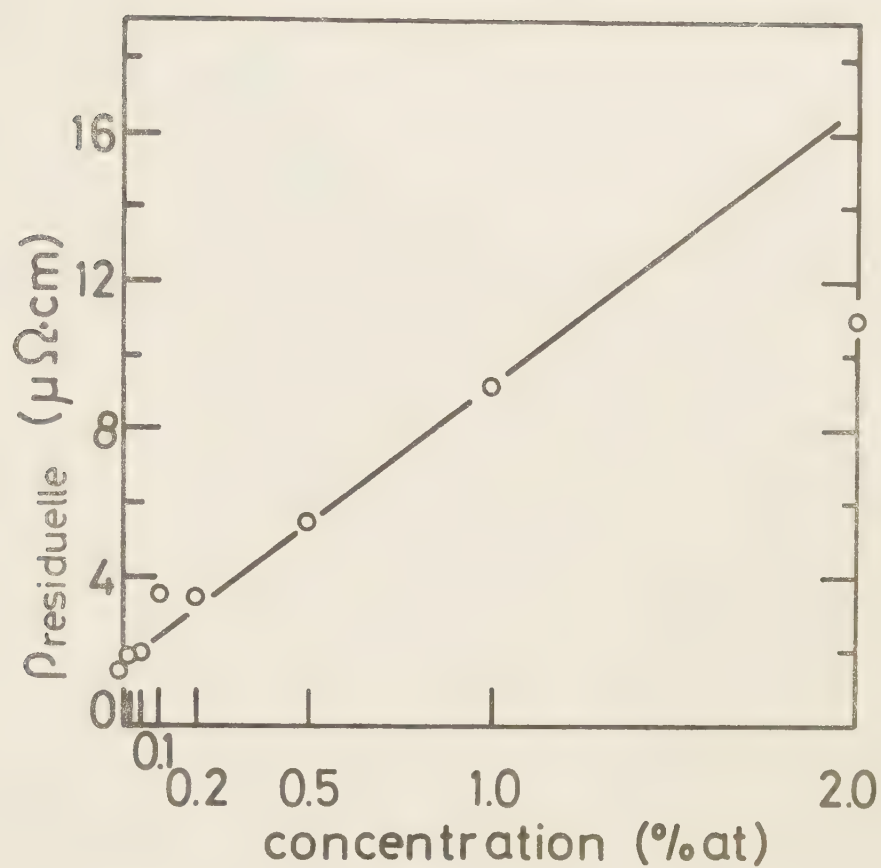
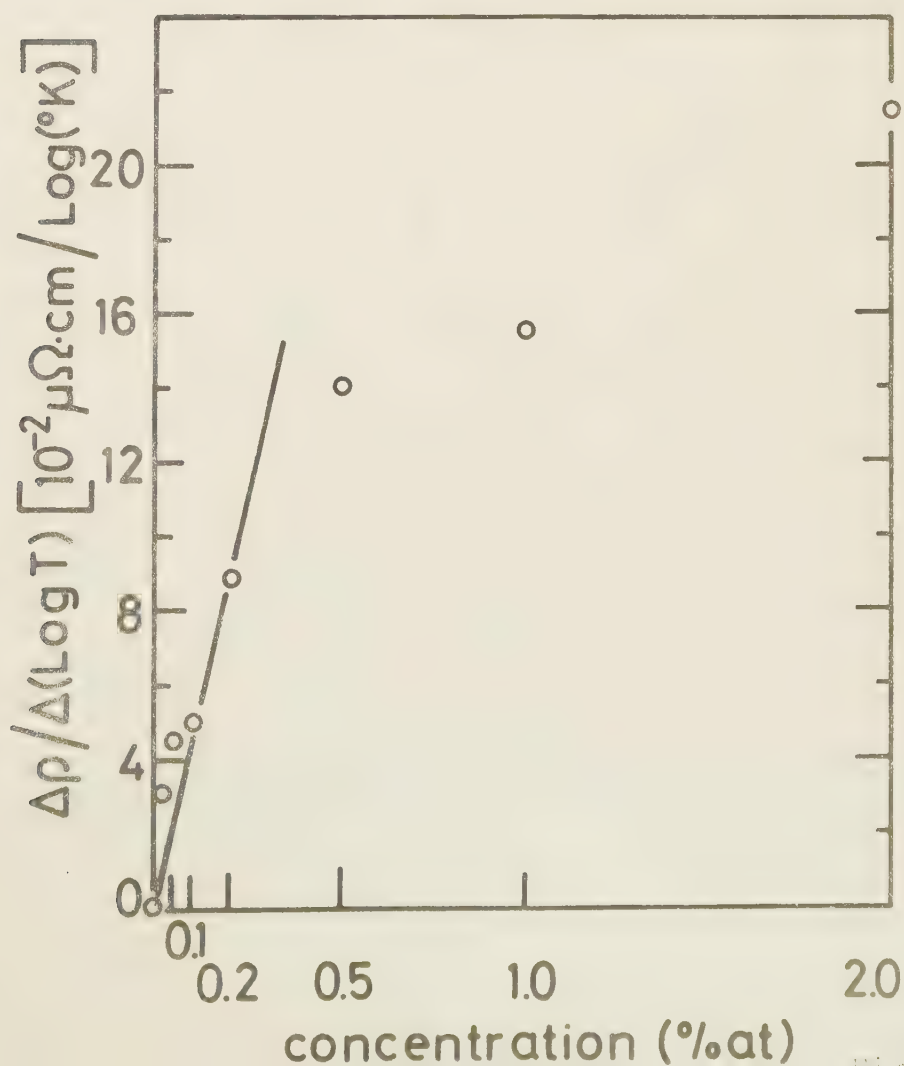


Fig.4



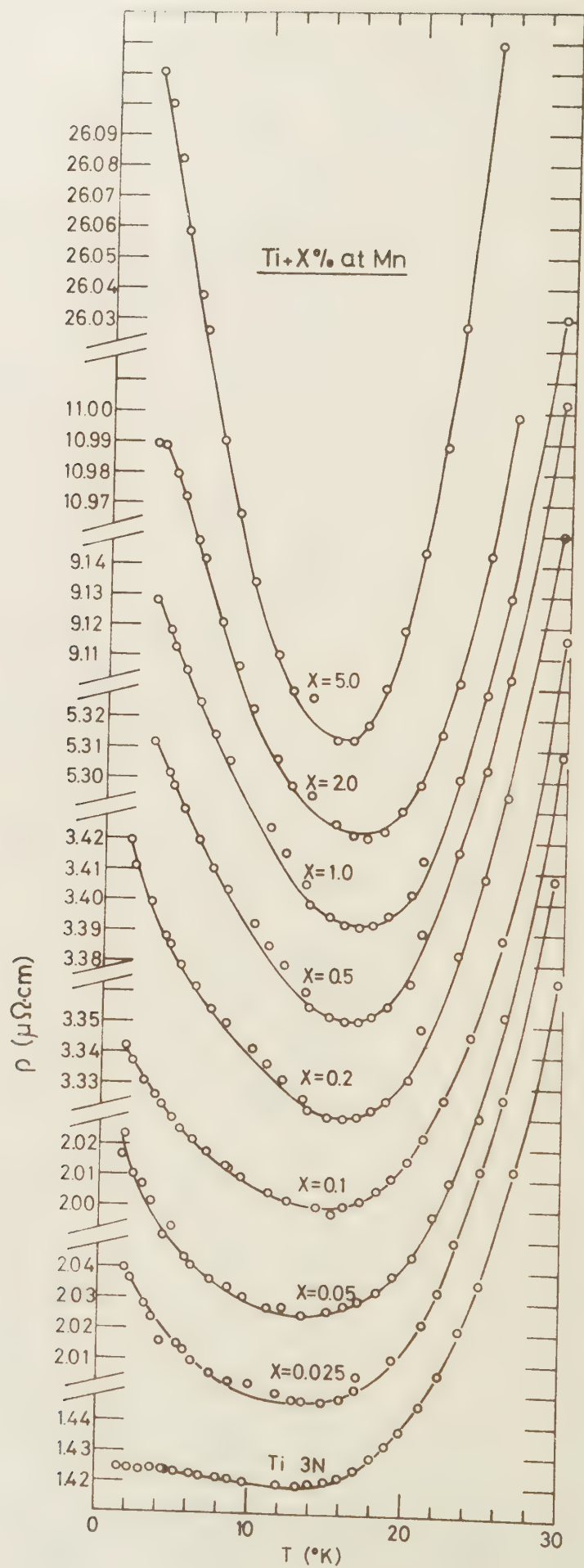


Fig.6

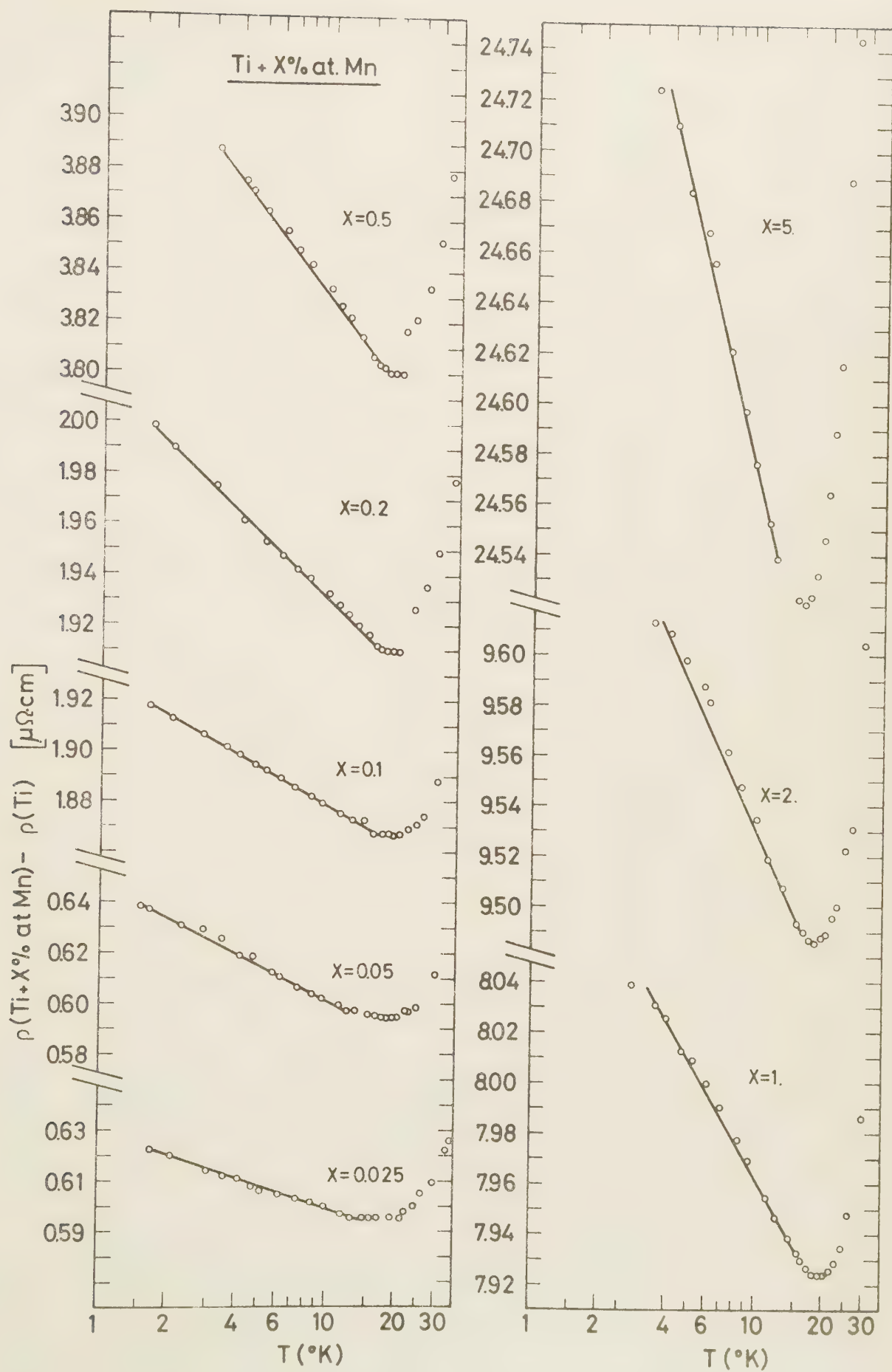


Fig.7

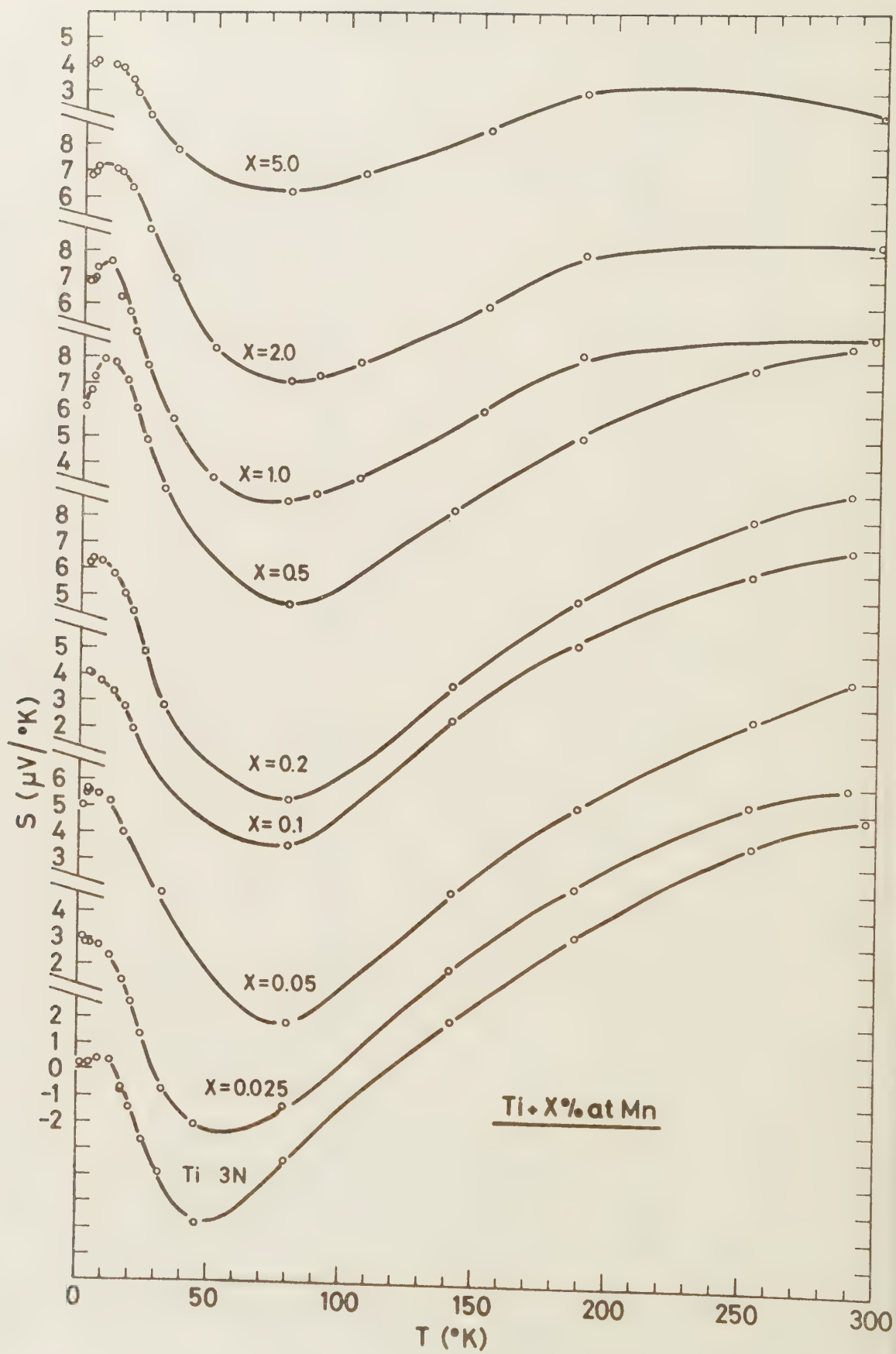


Fig.8

Ti Cr

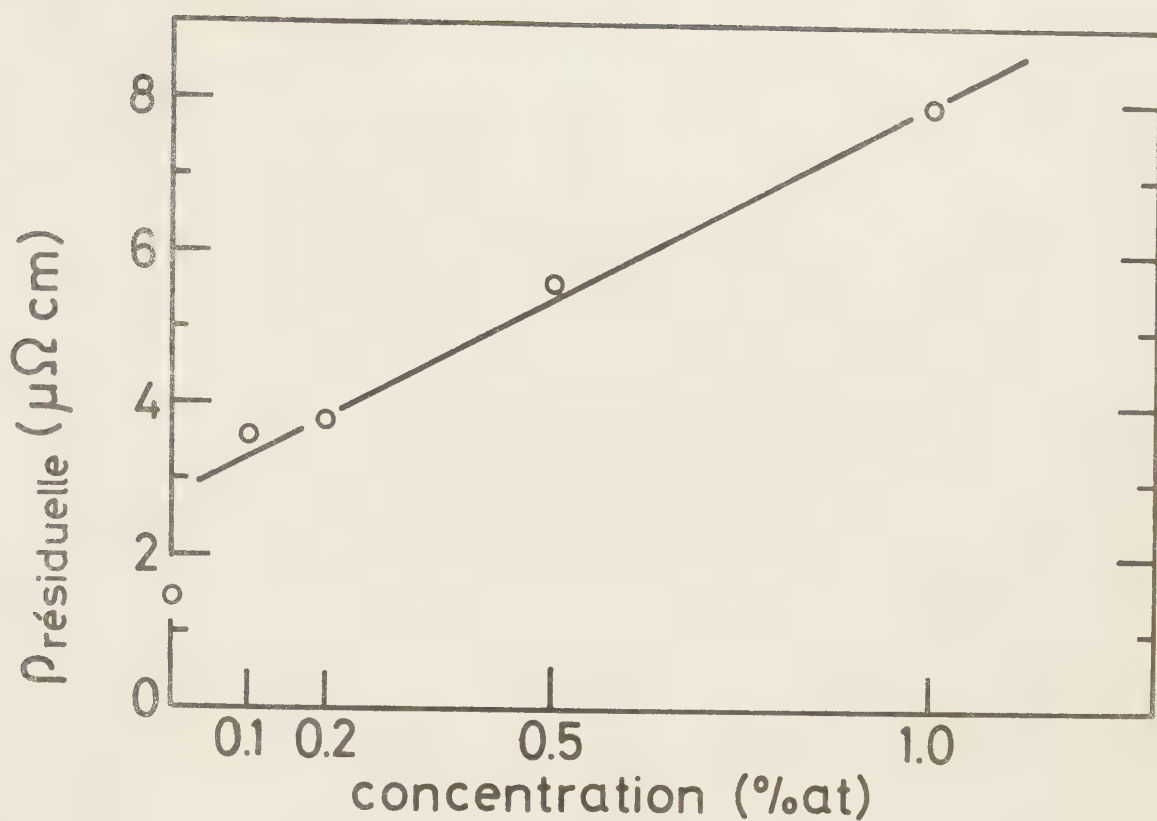


Fig.9

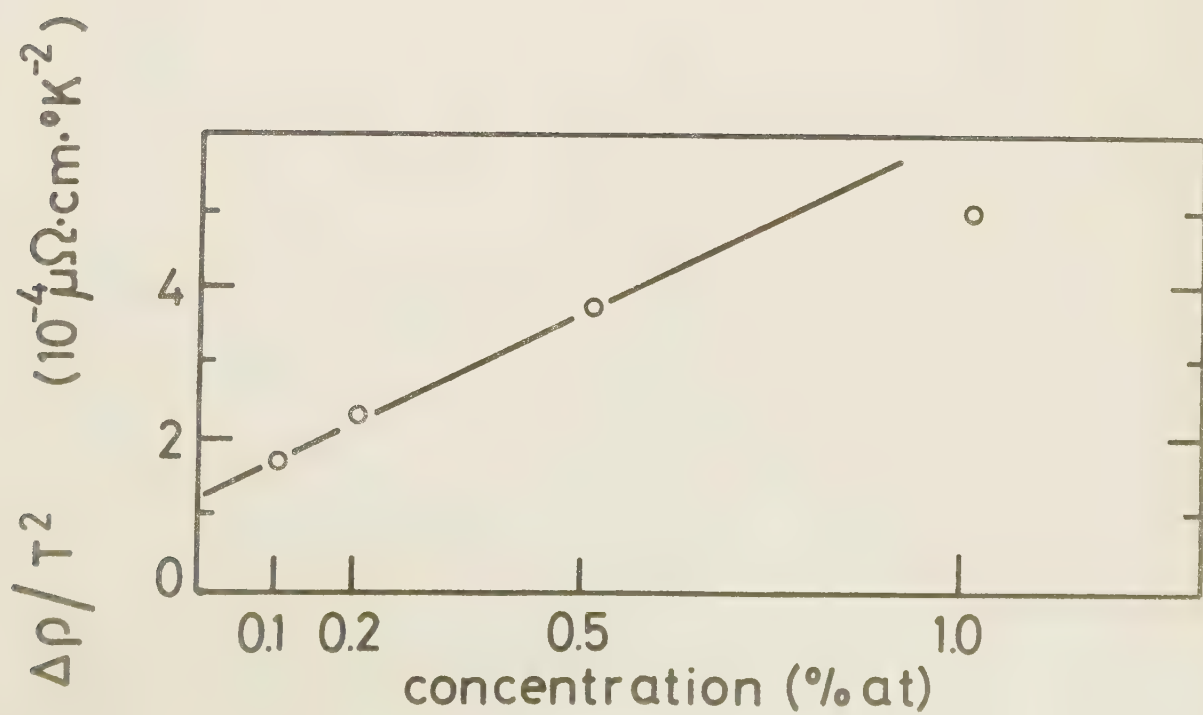


Fig.10

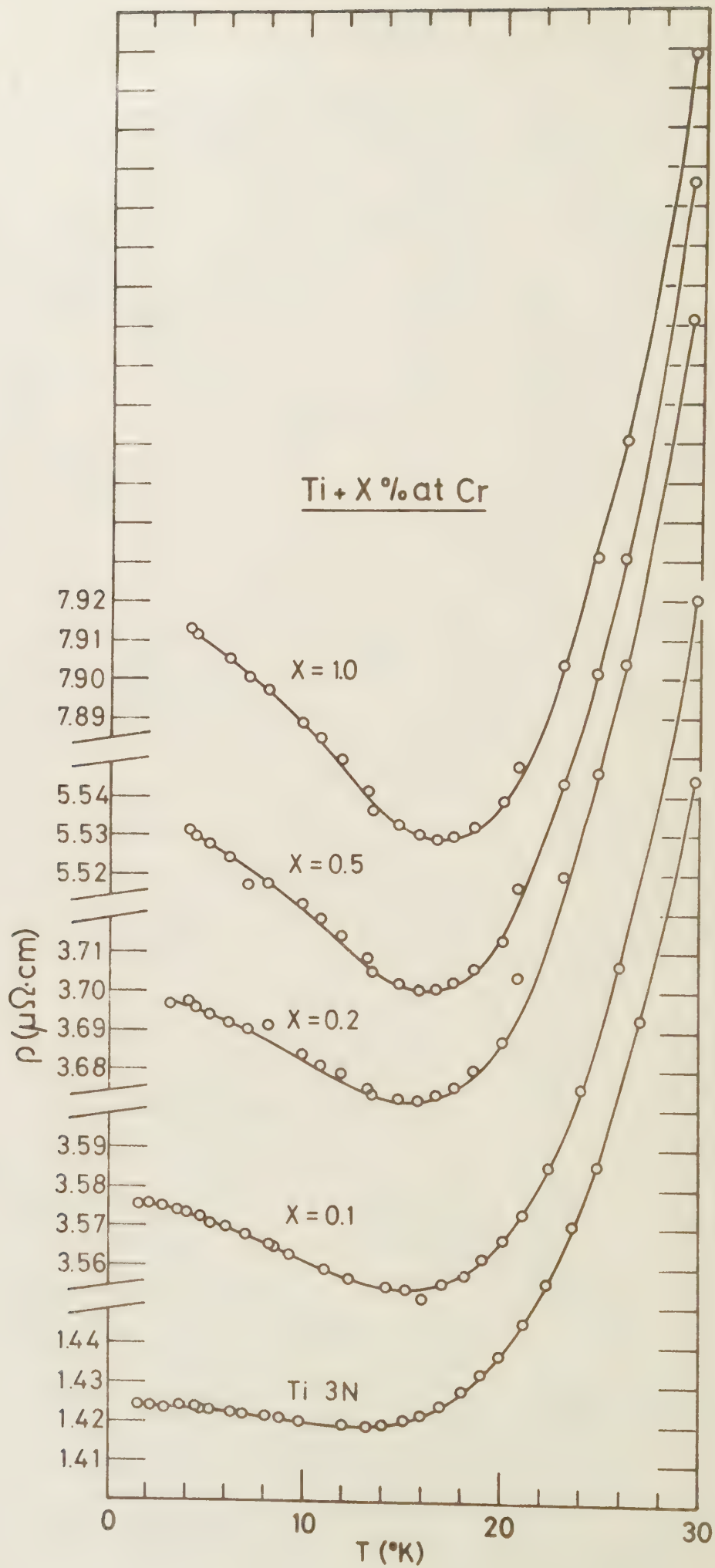


Fig.11

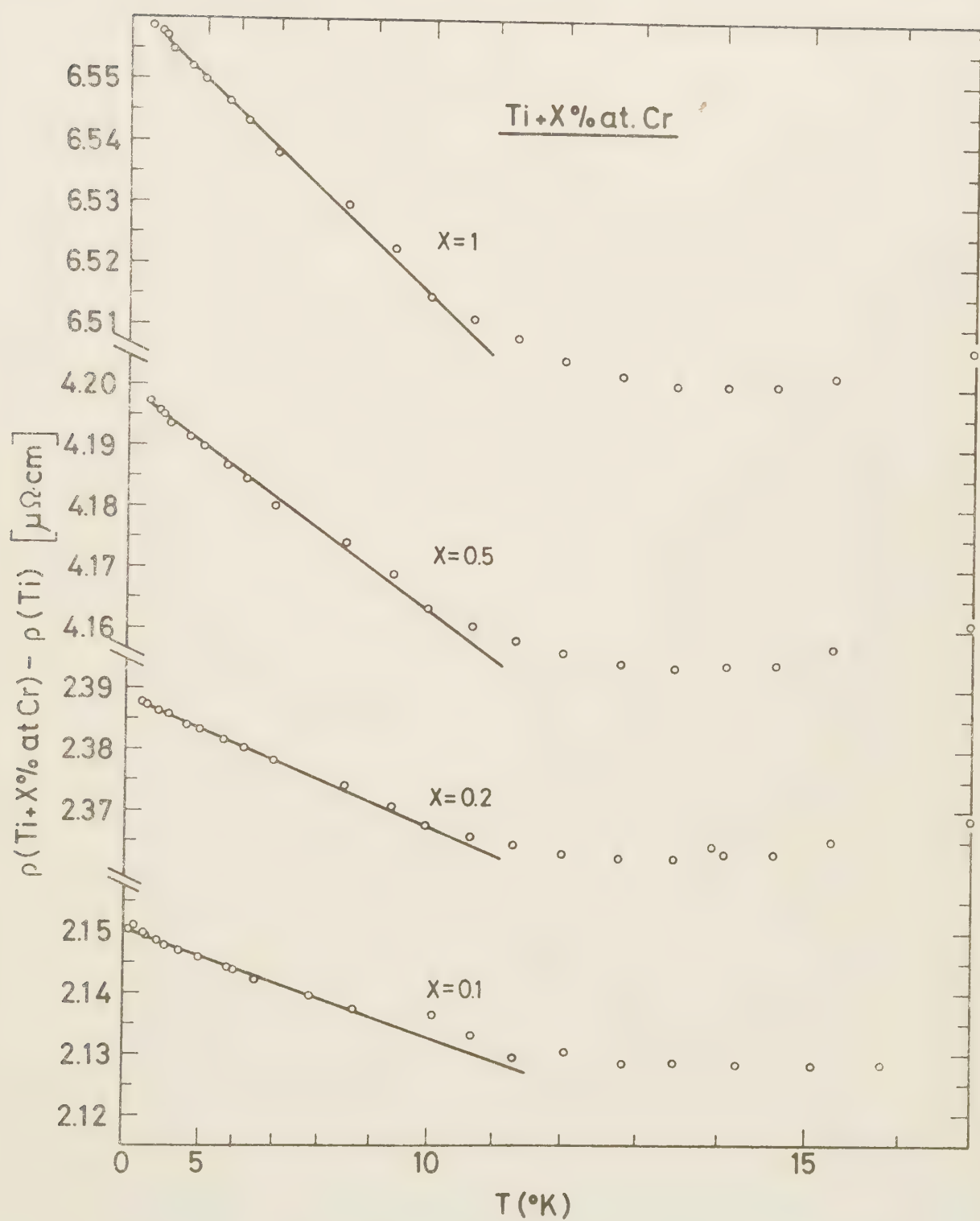


Fig.12

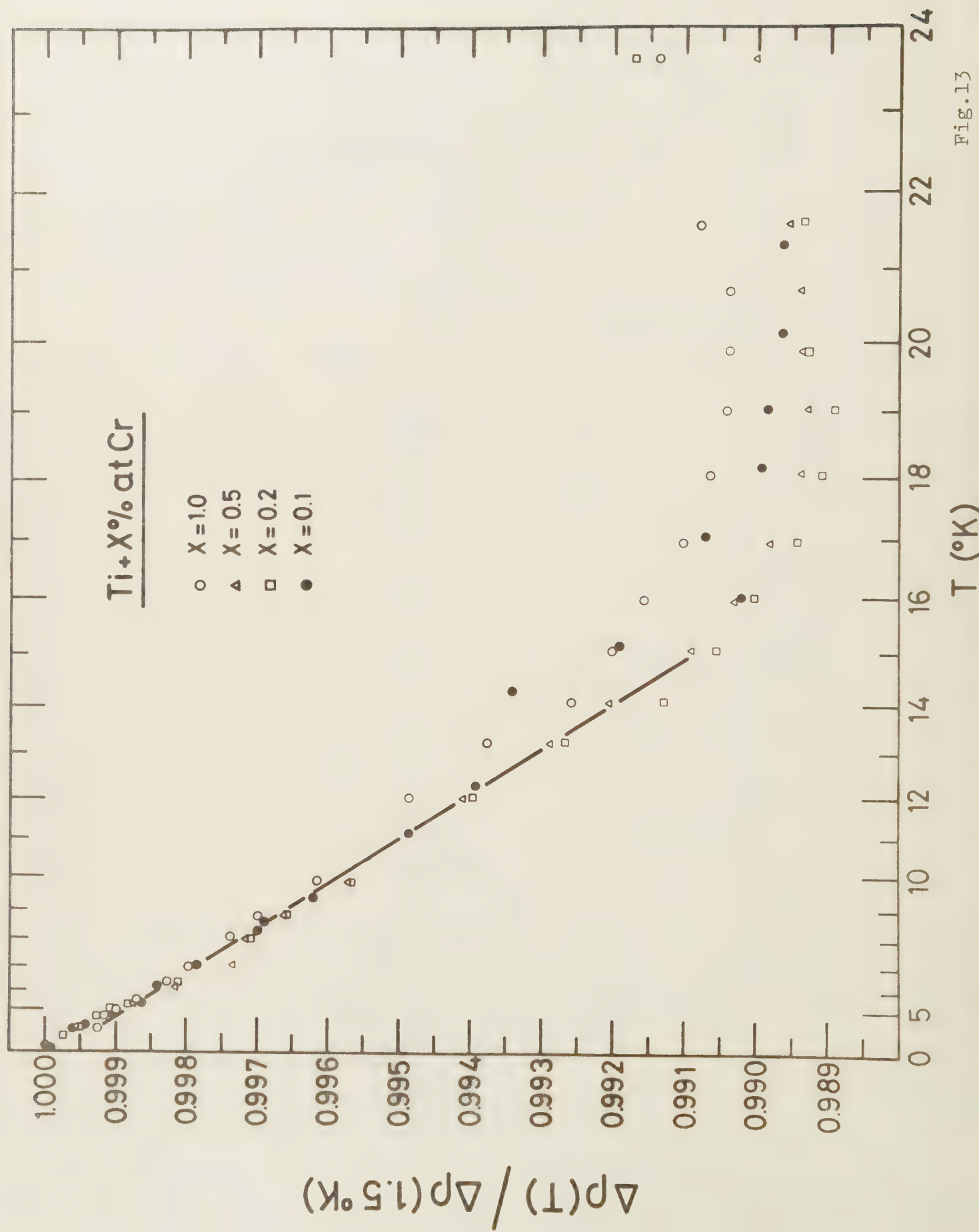


Fig.13

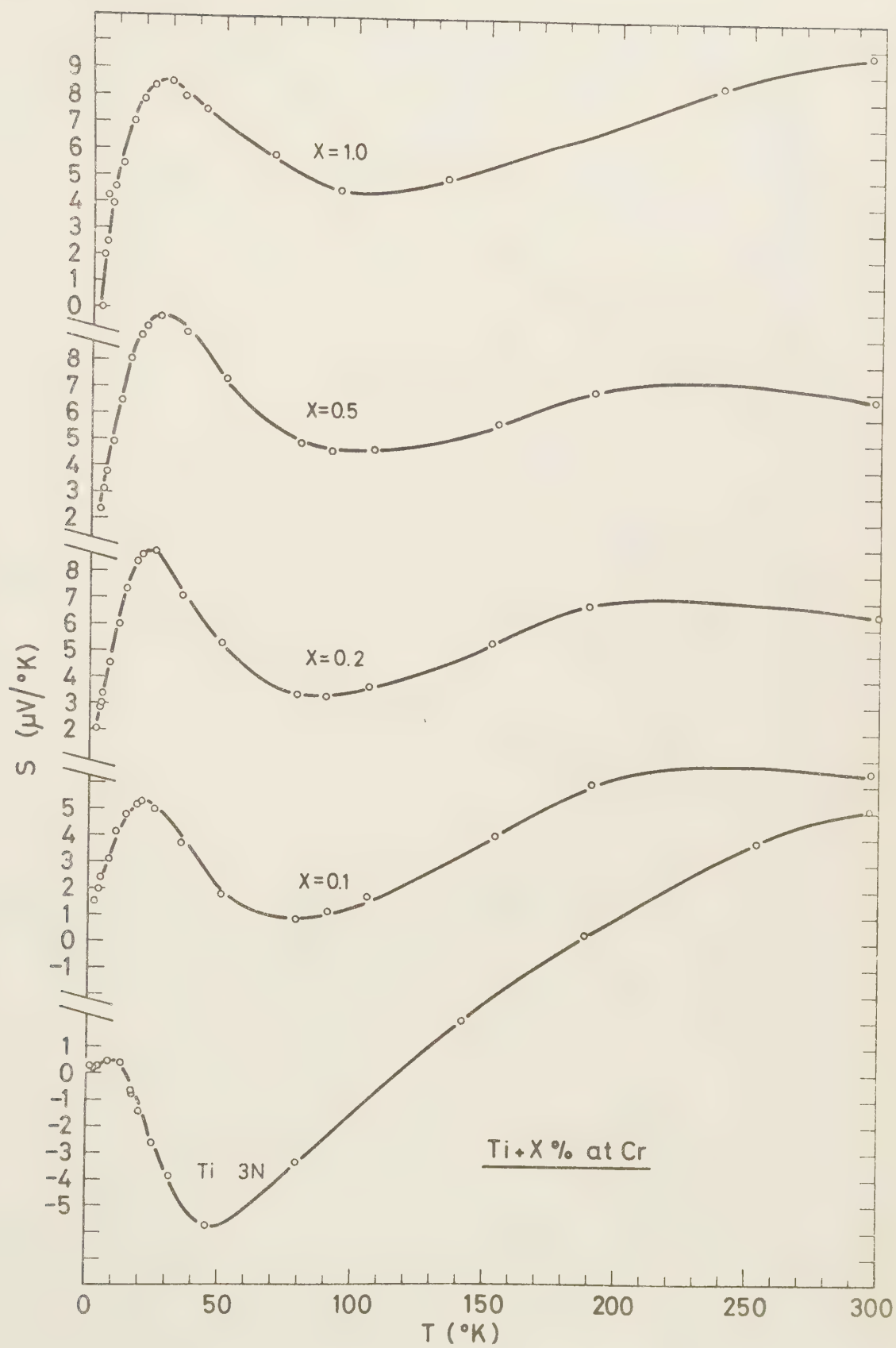


Fig.14

Ti V

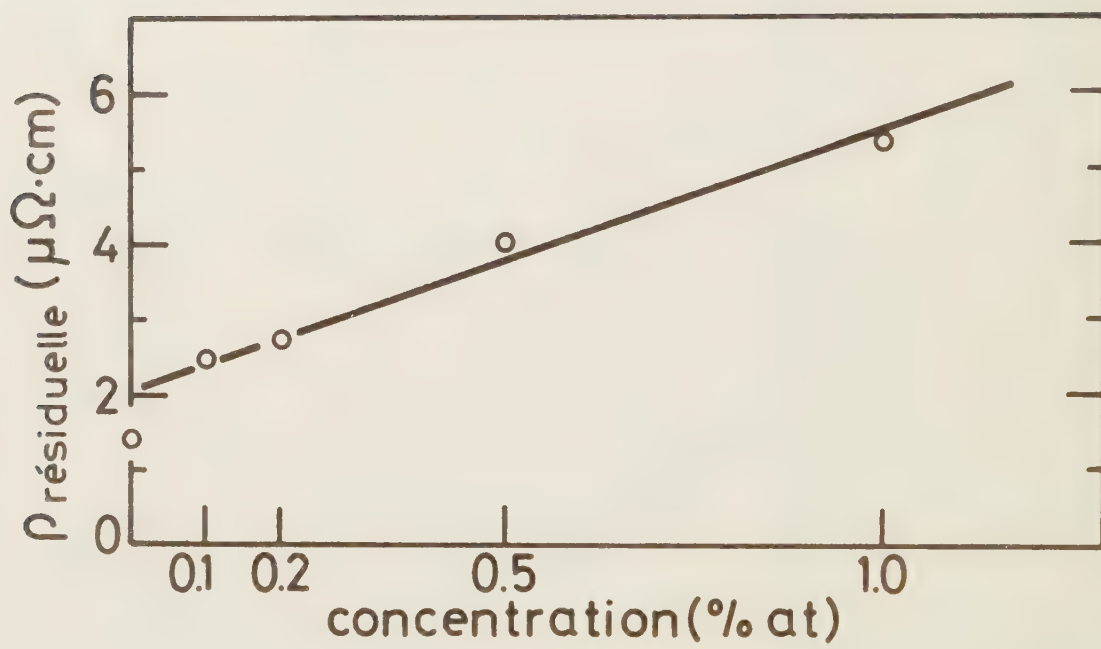


Fig.15

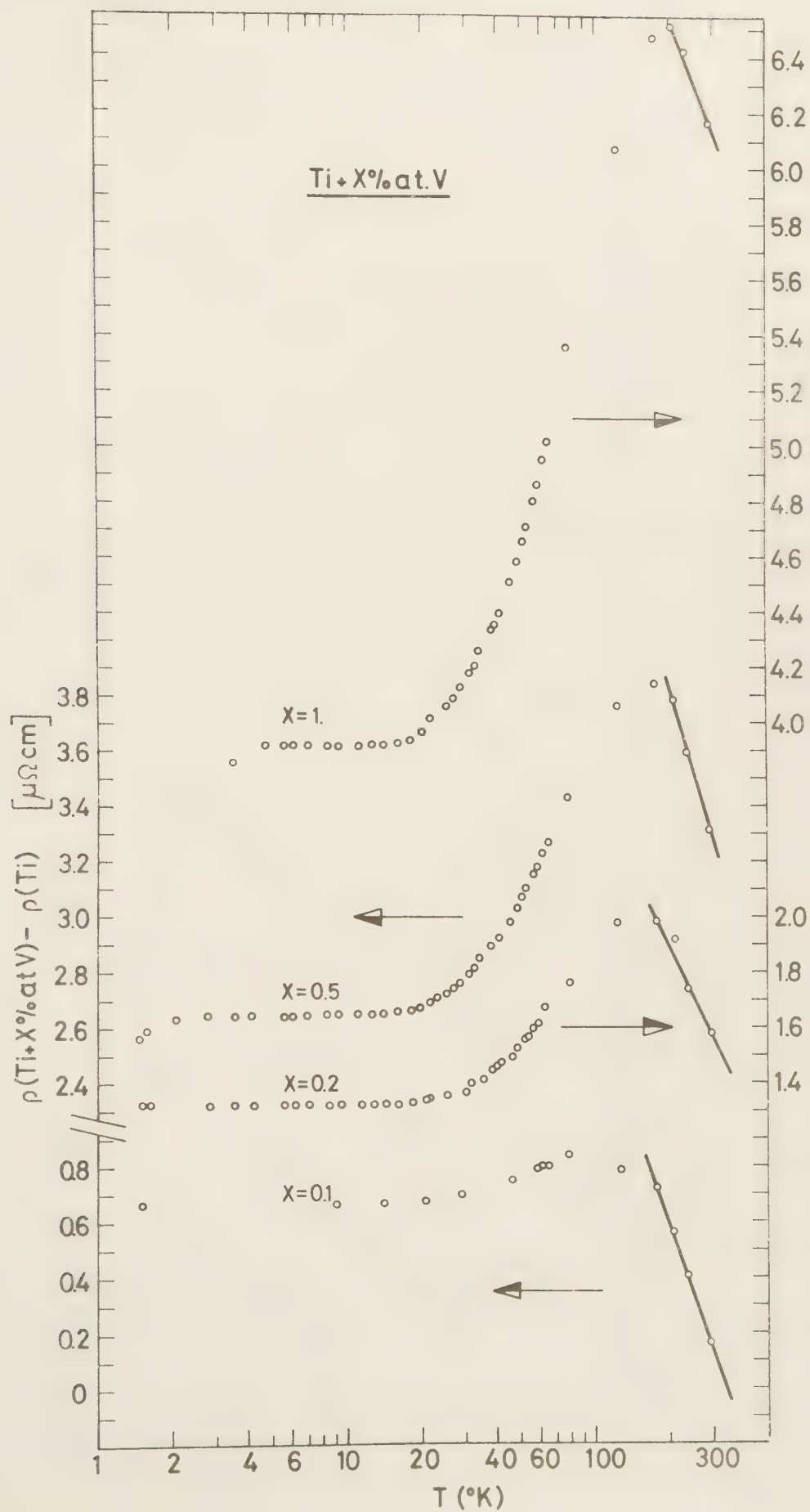


Fig.16

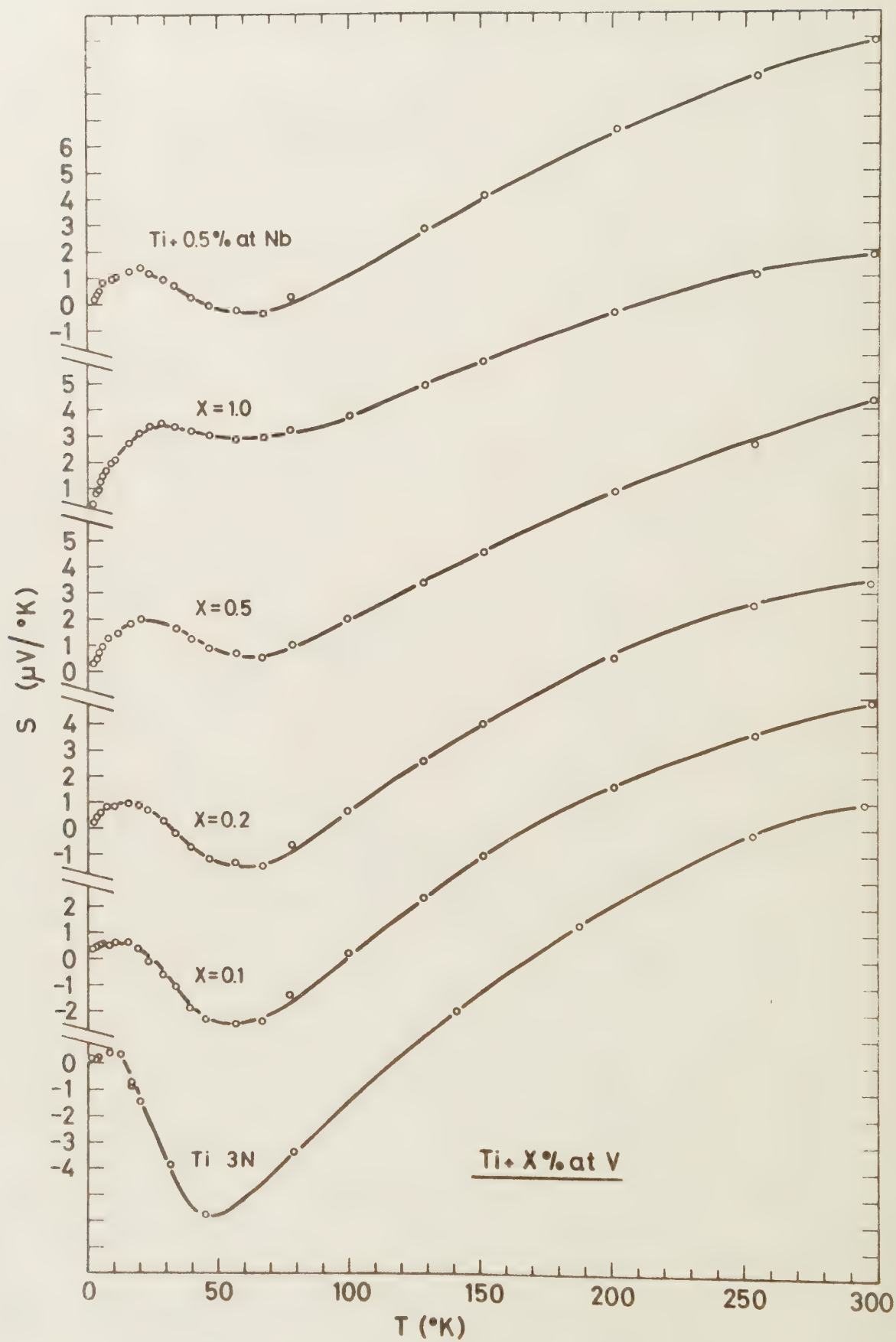


Fig17

Ti Fe

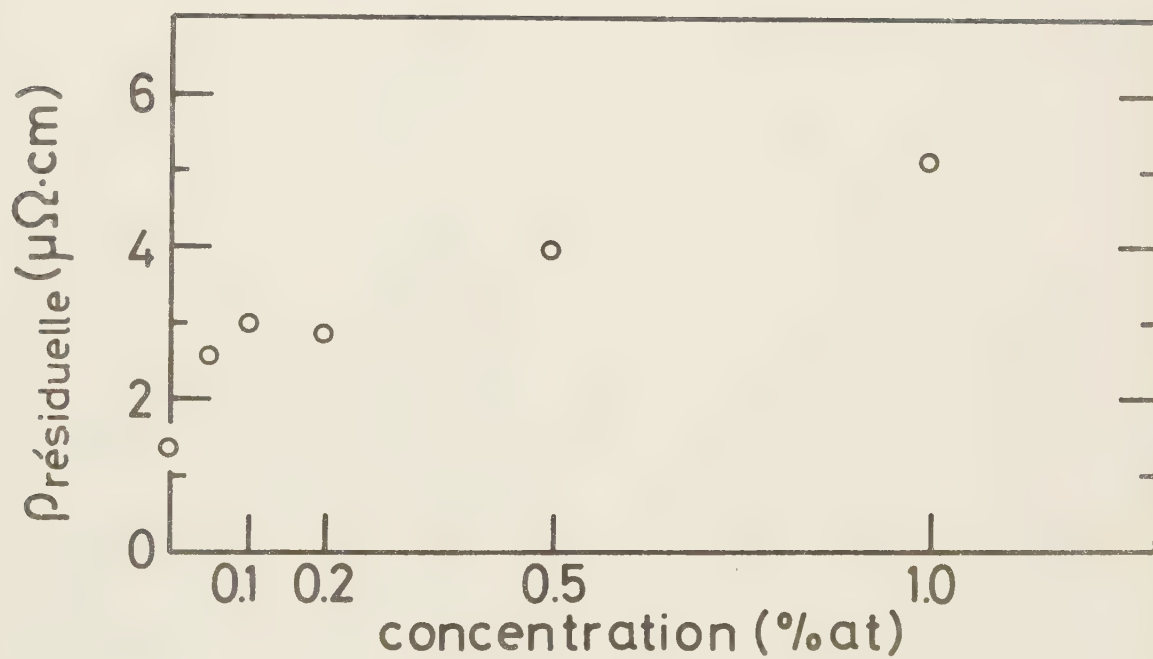


Fig.18

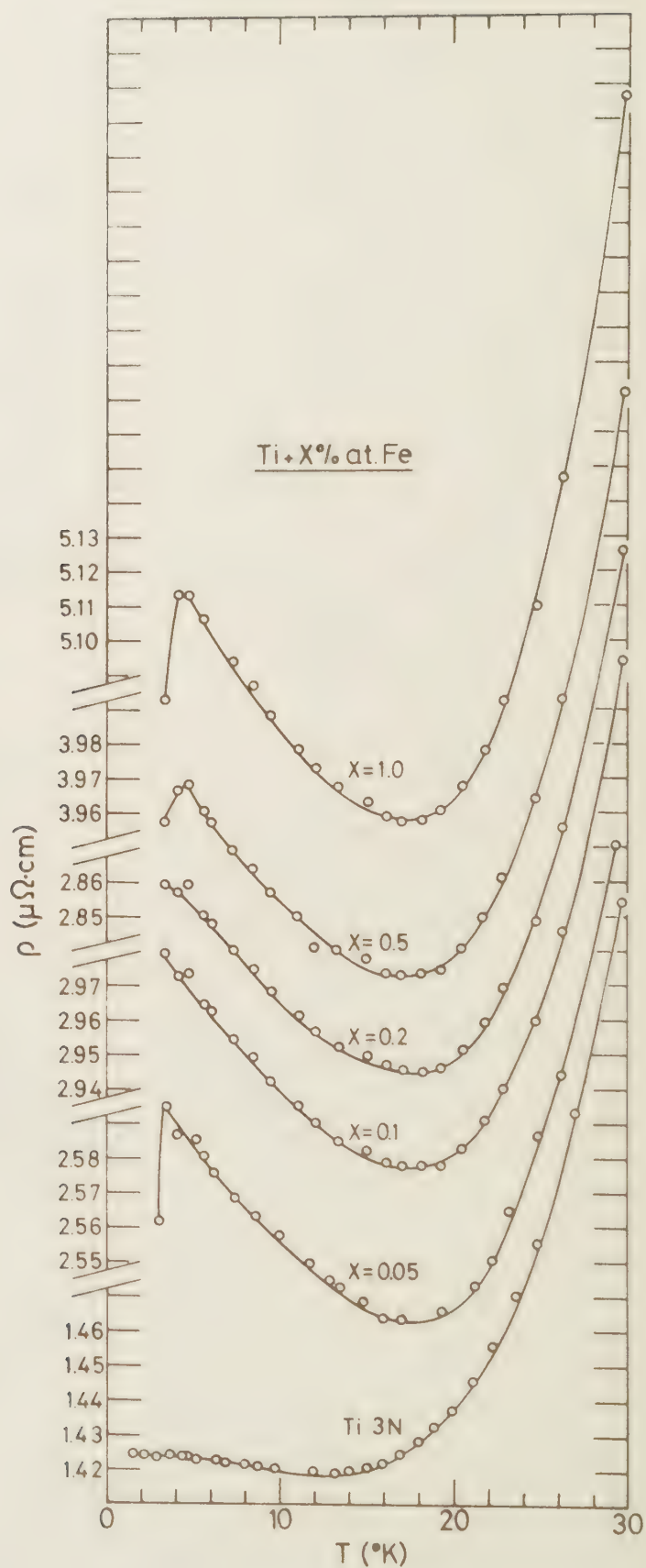


Fig.19

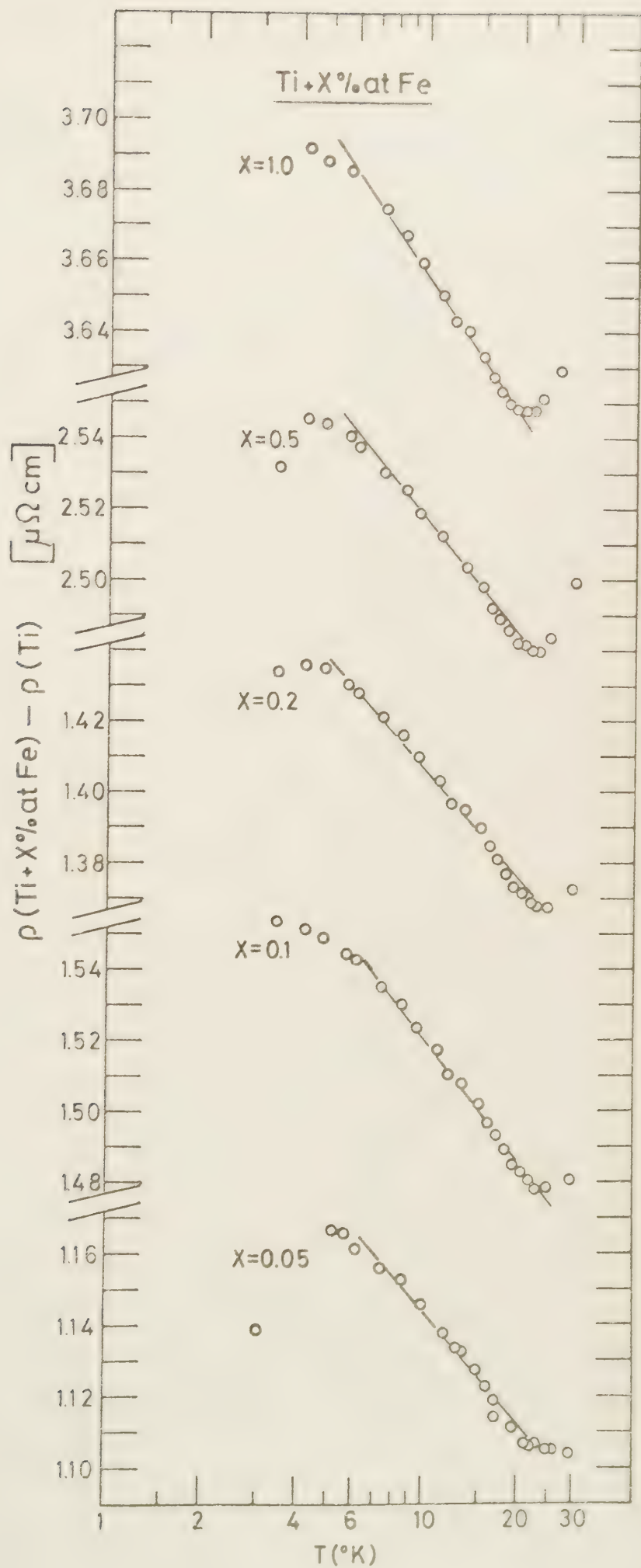


Fig. 29

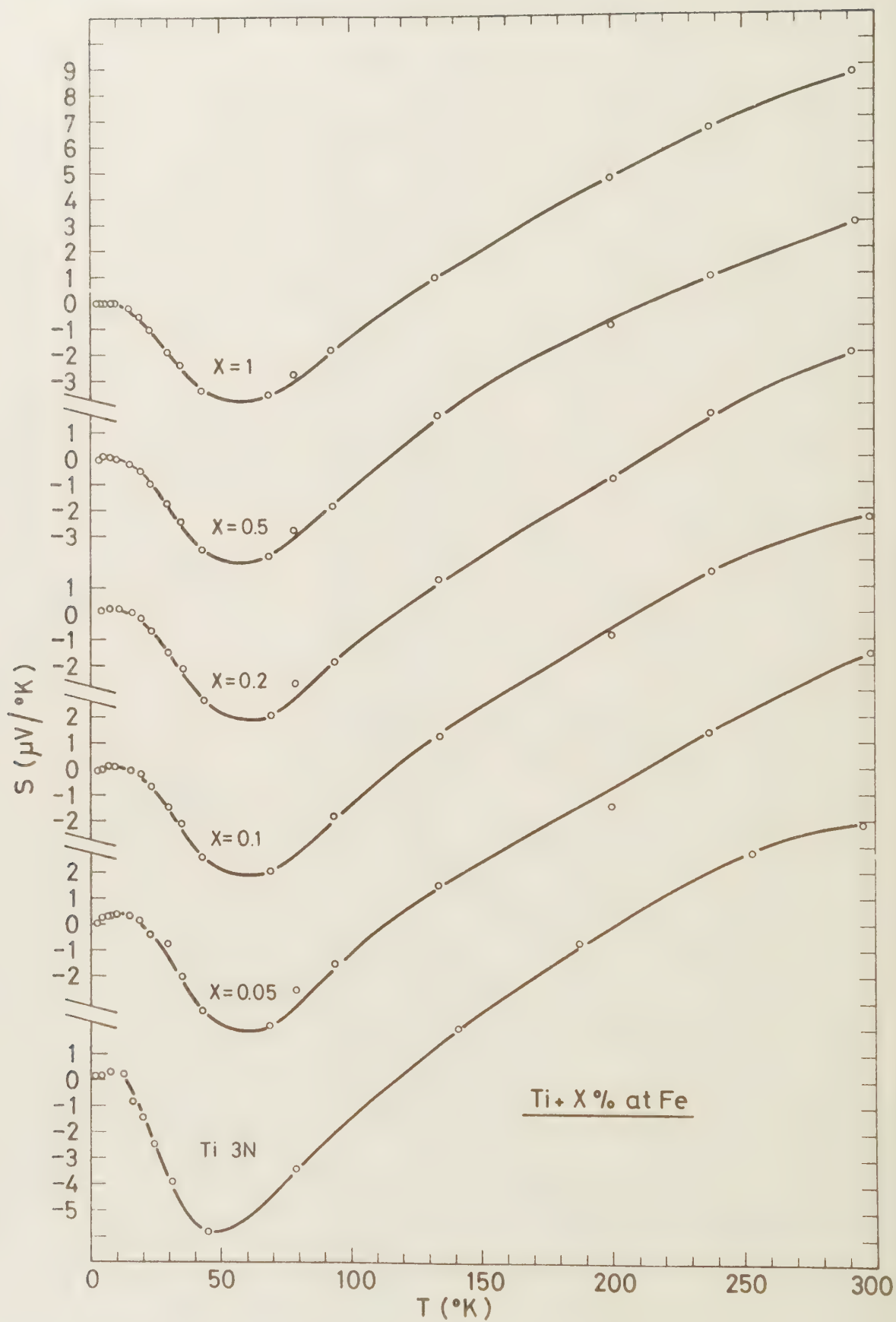


Fig.21

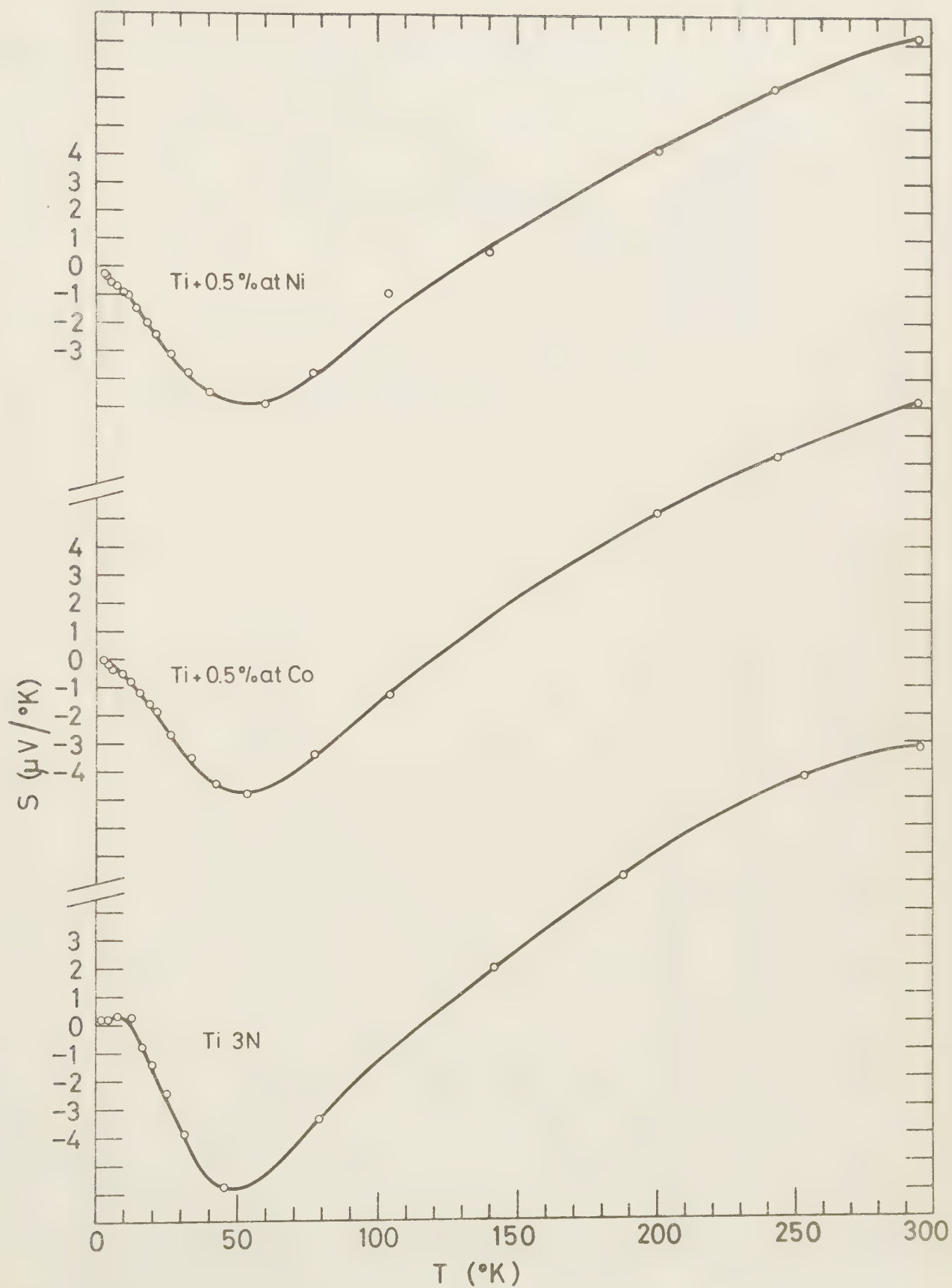


Fig.22

Zr Mn

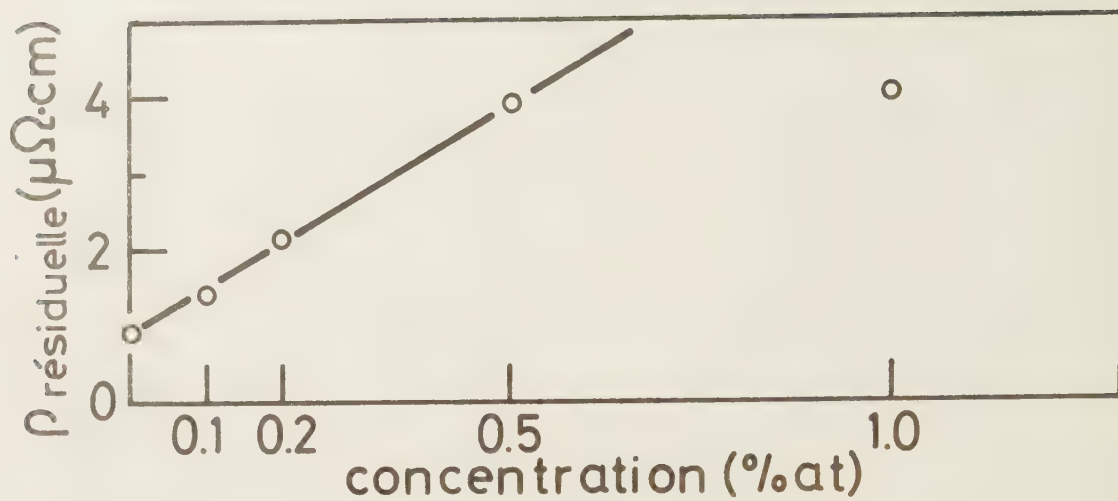


Fig.23

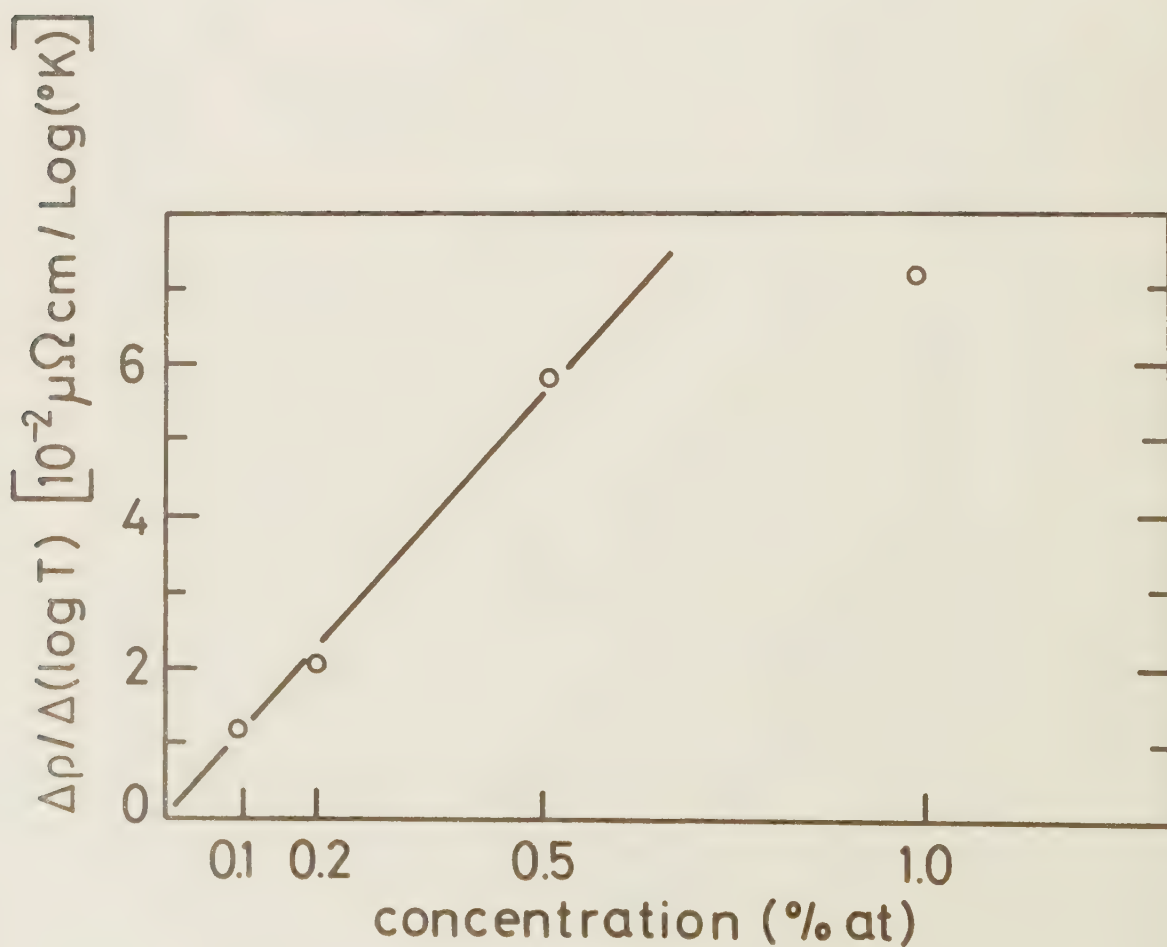
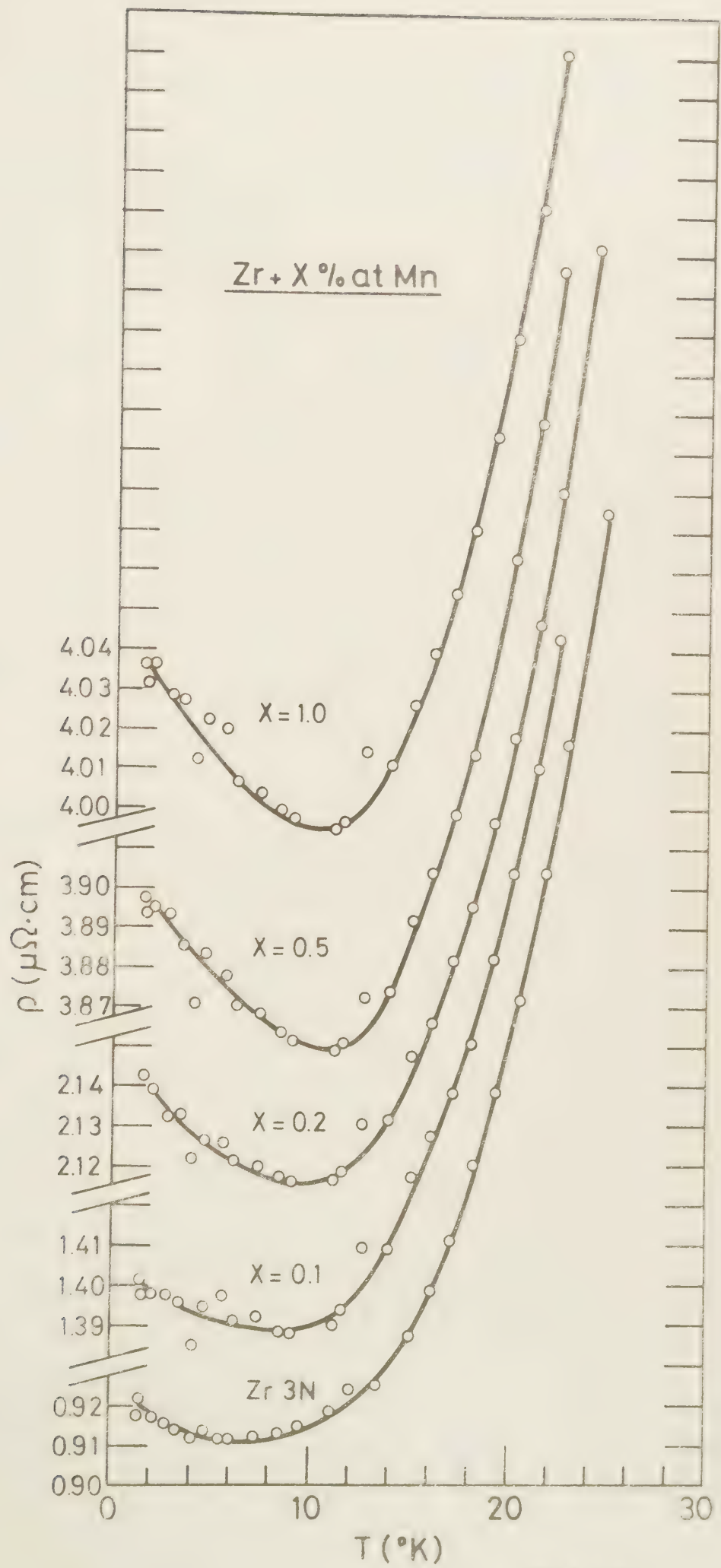


Fig.24



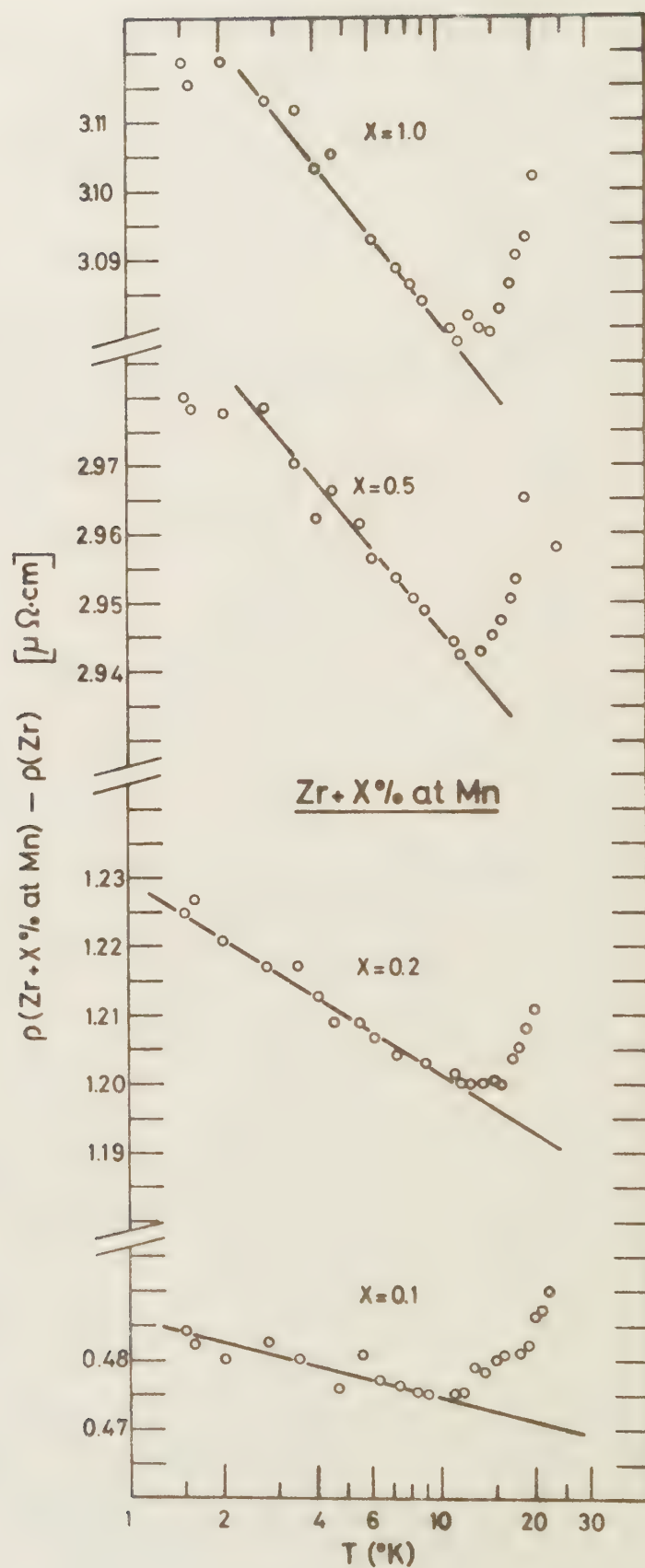


Fig.26

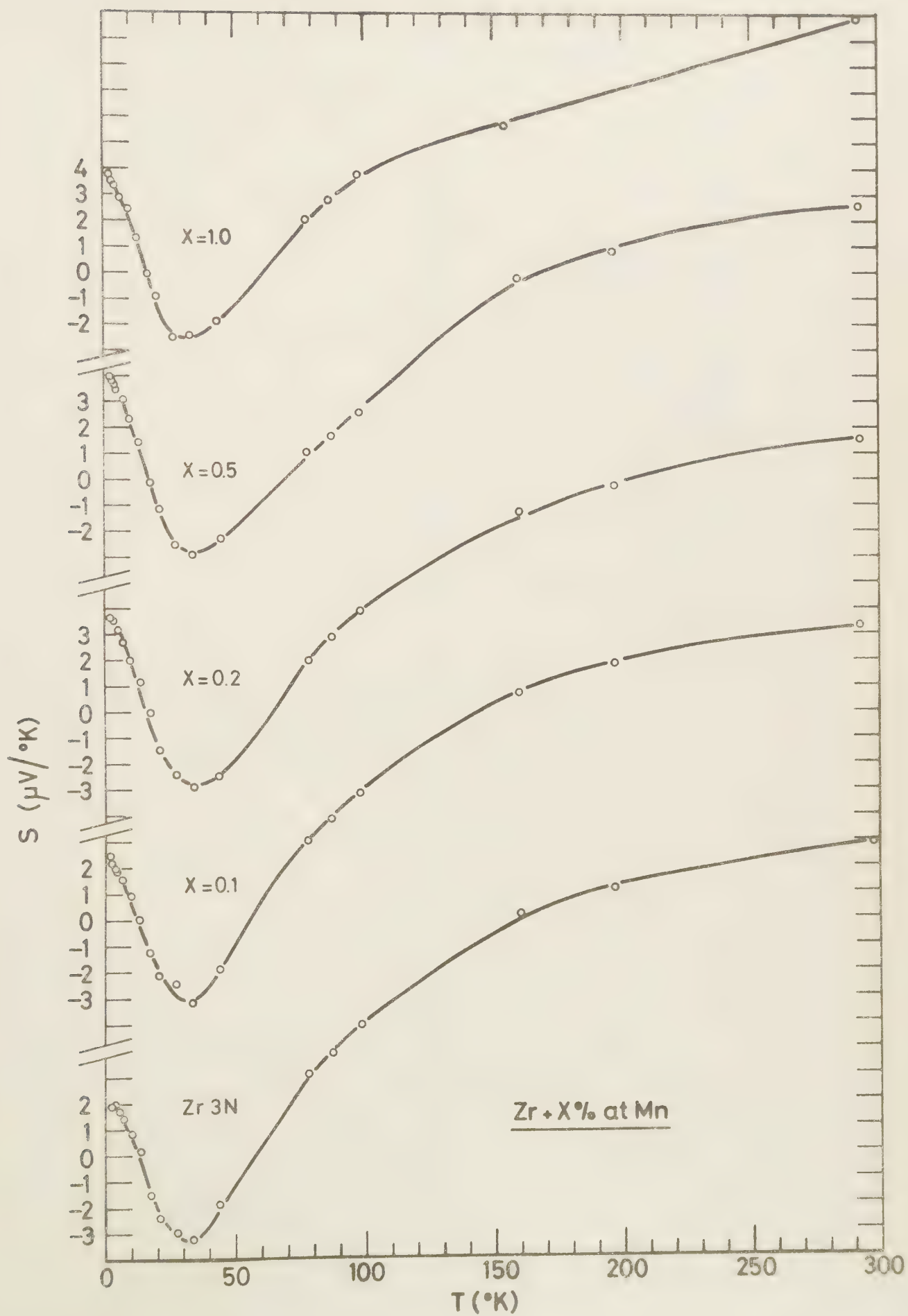


Fig. 27

Zr Cr

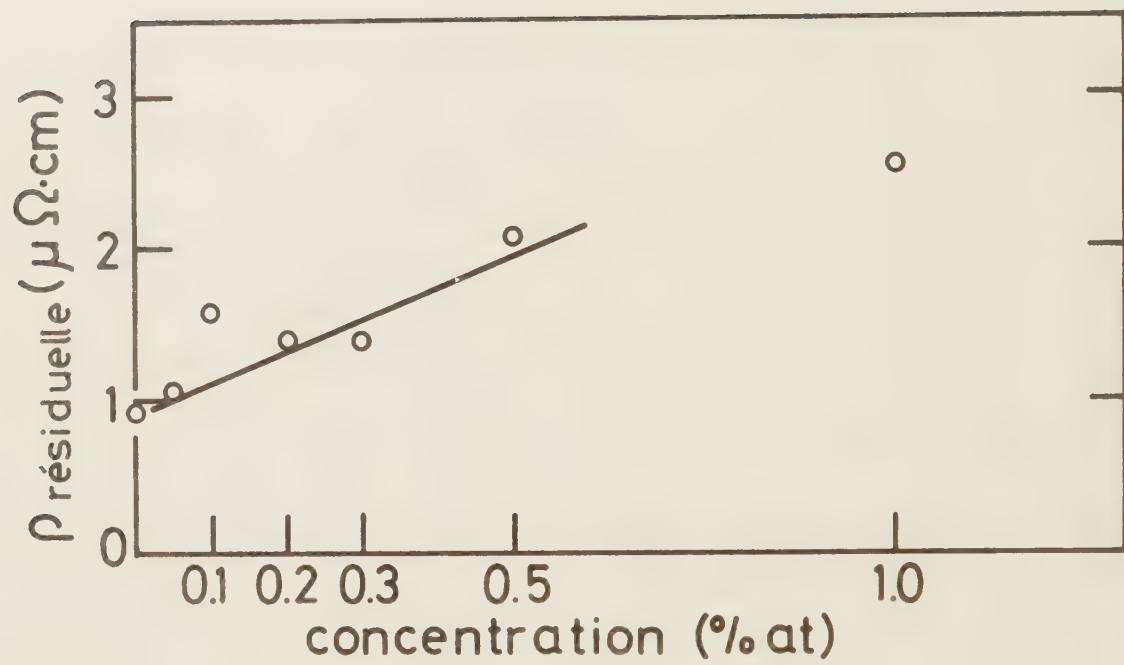


Fig.28

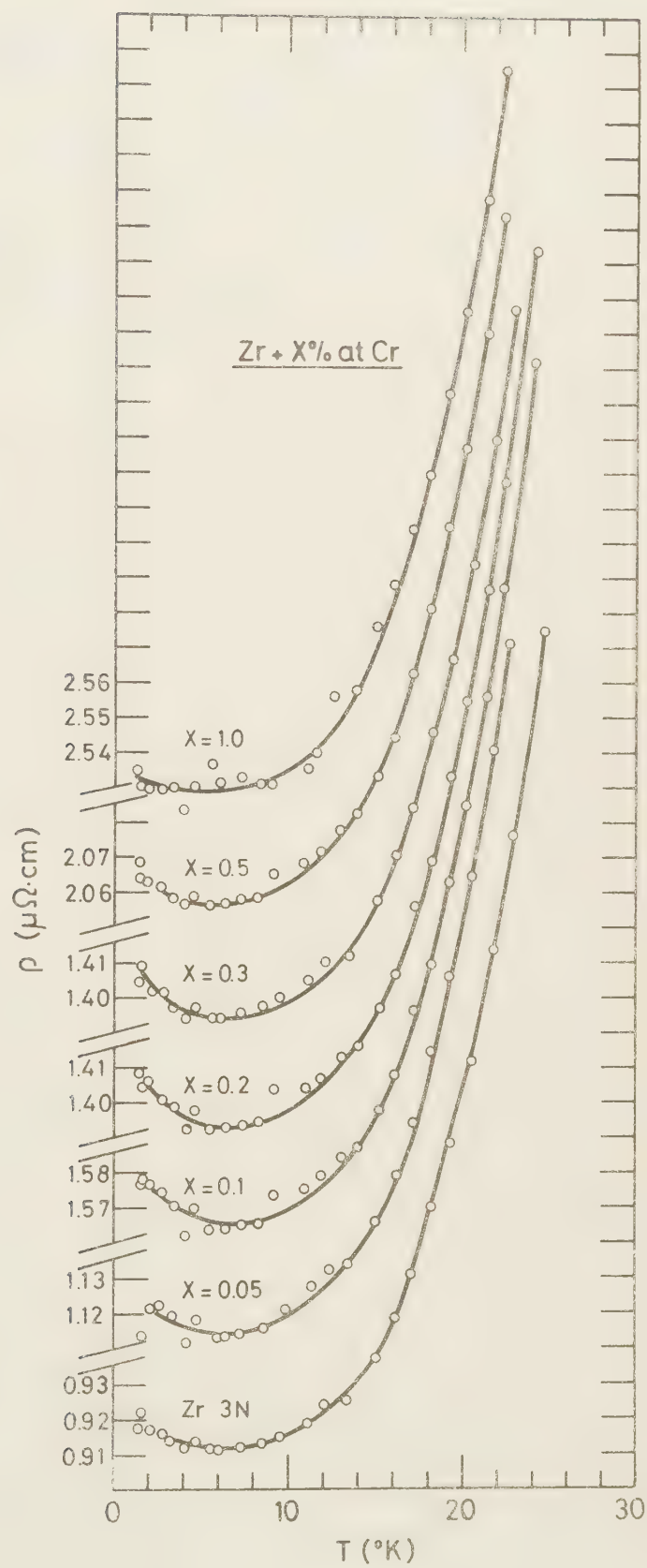


Fig.29

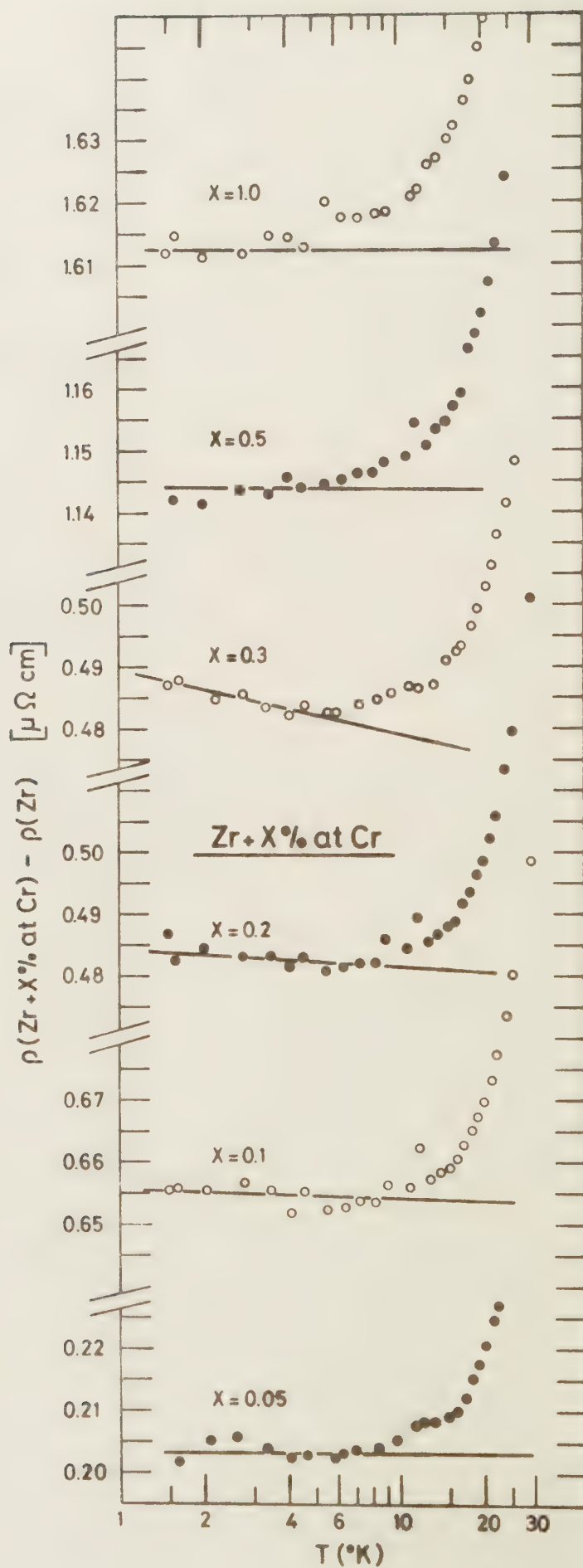
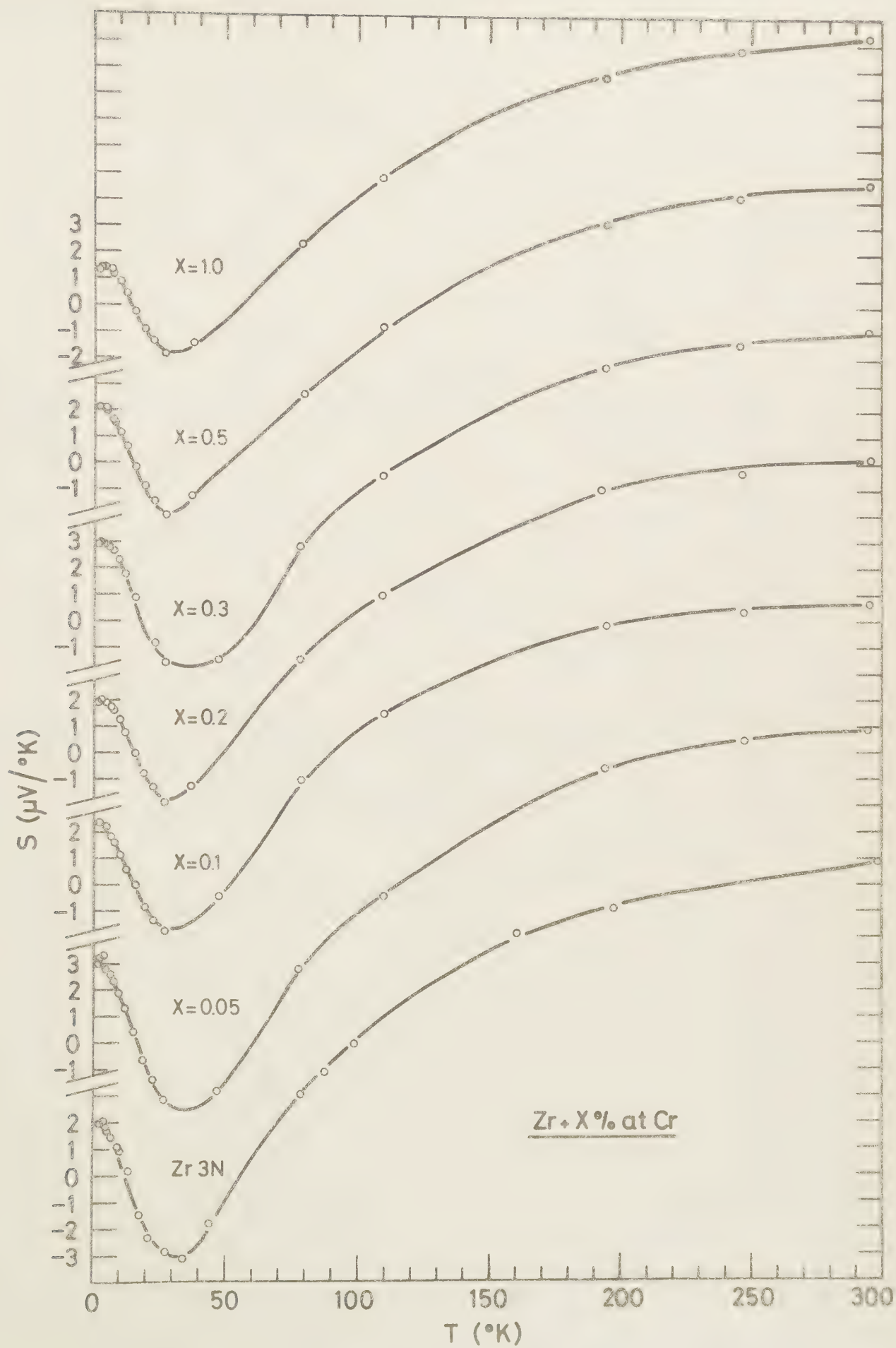


Fig. 30



Zr V

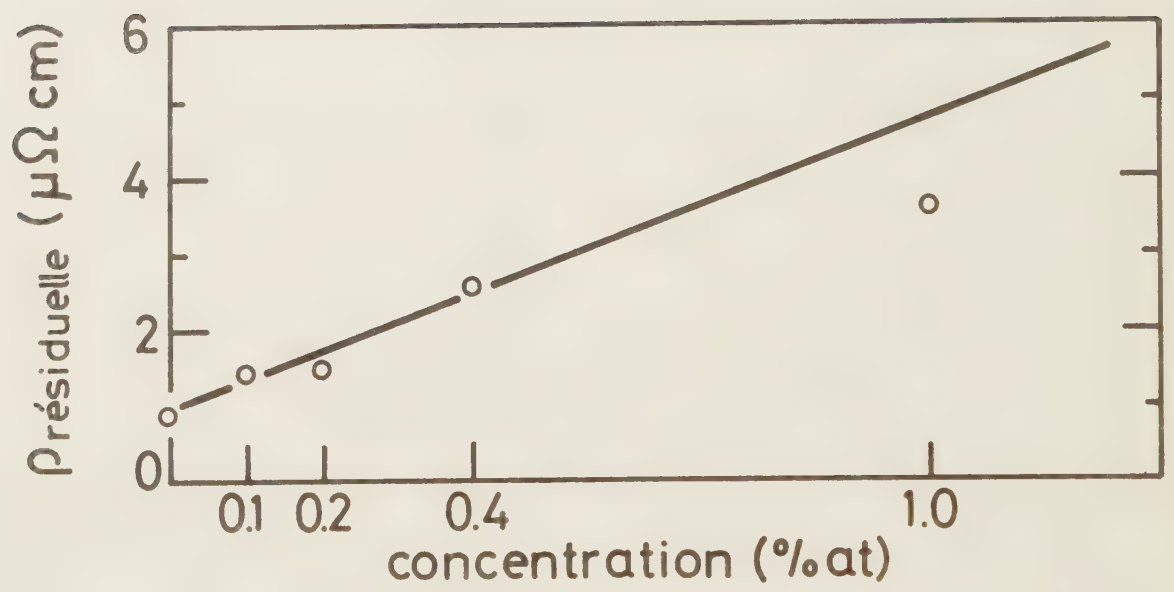
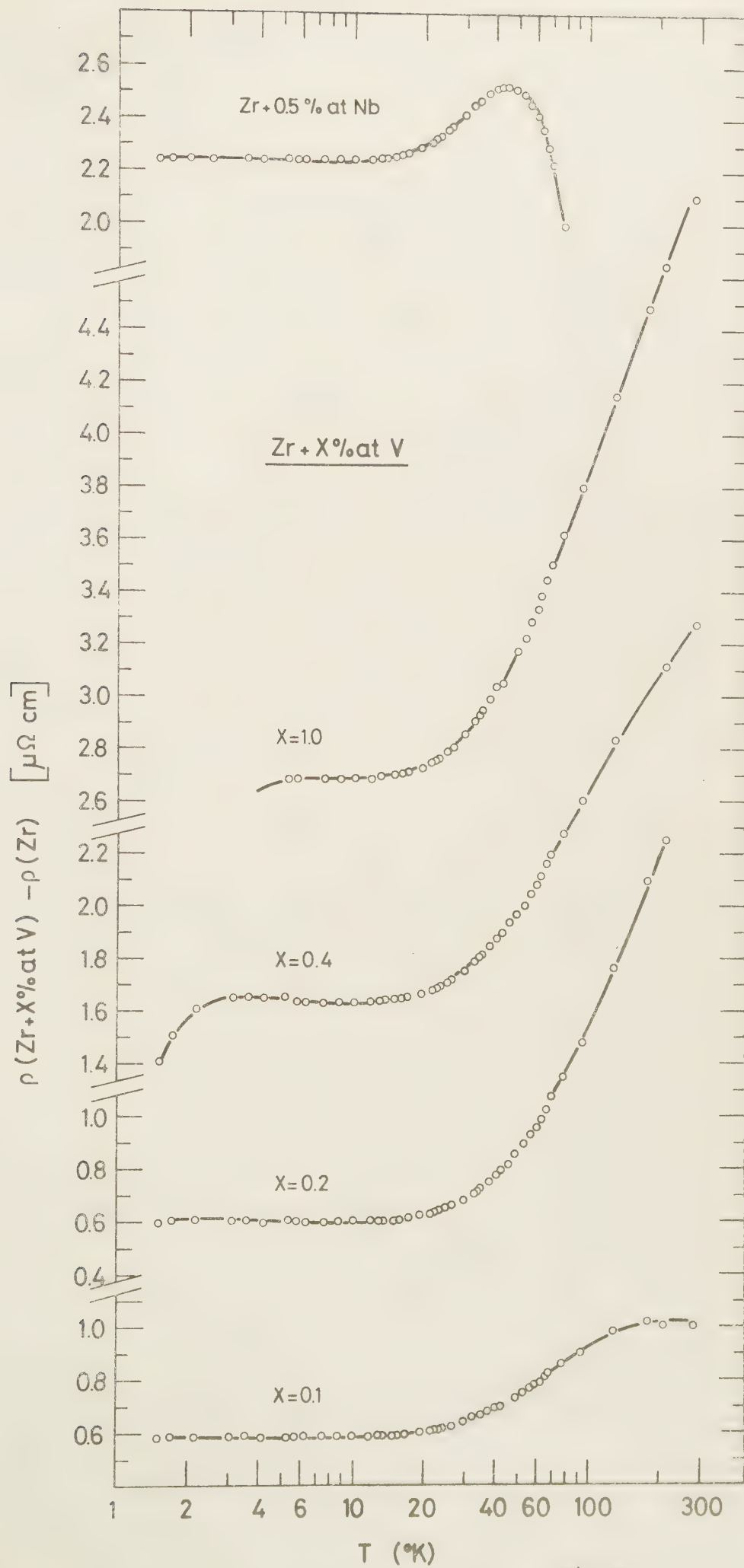


Fig.32



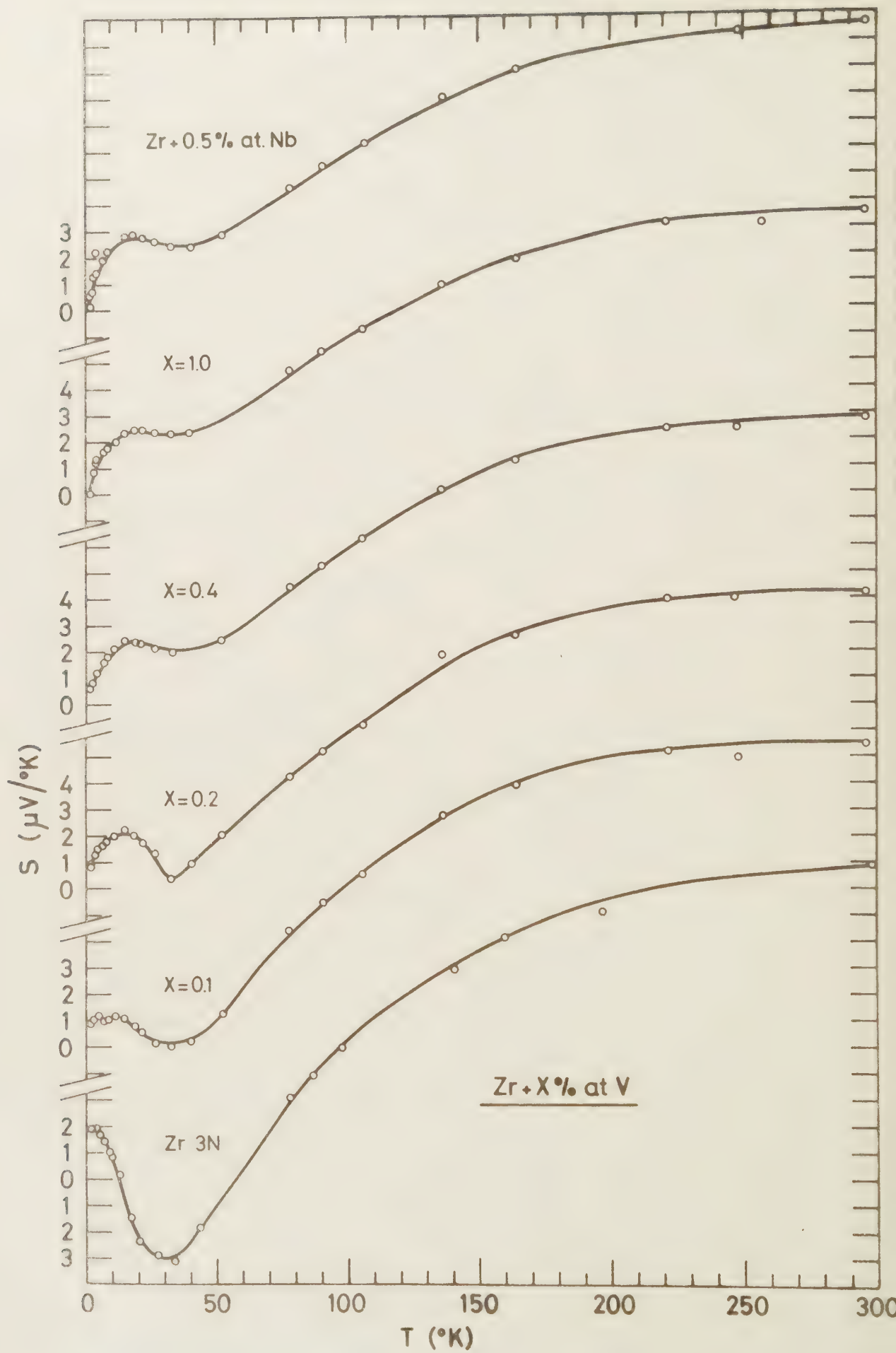


Fig. 33a

Zr Fe

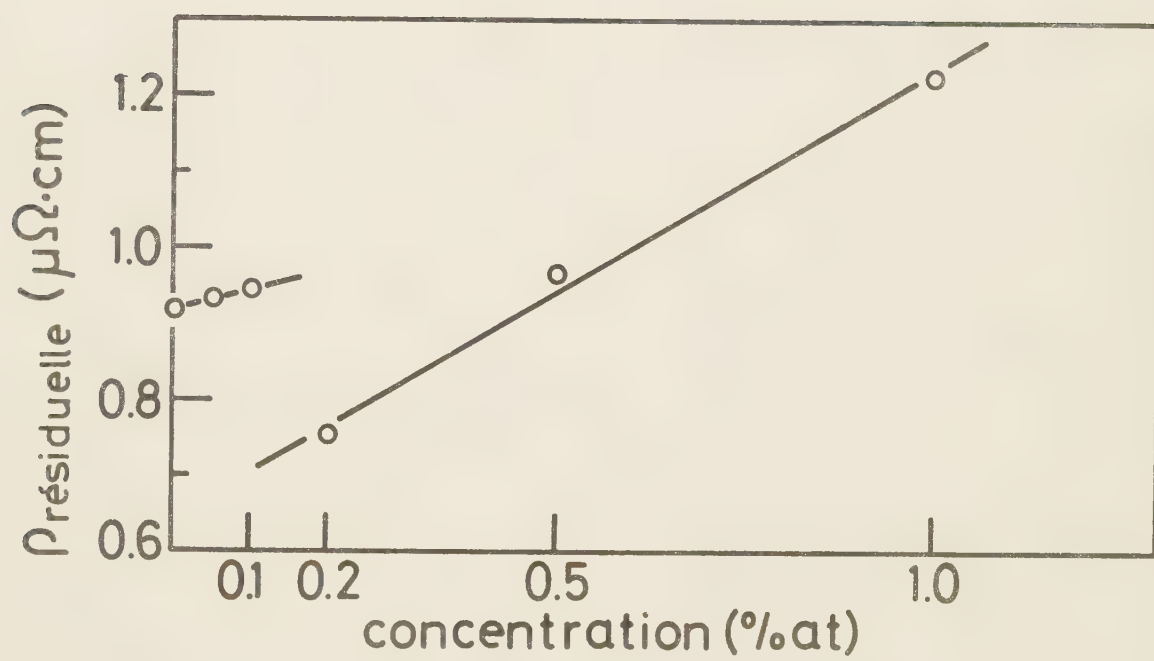


Fig. 34

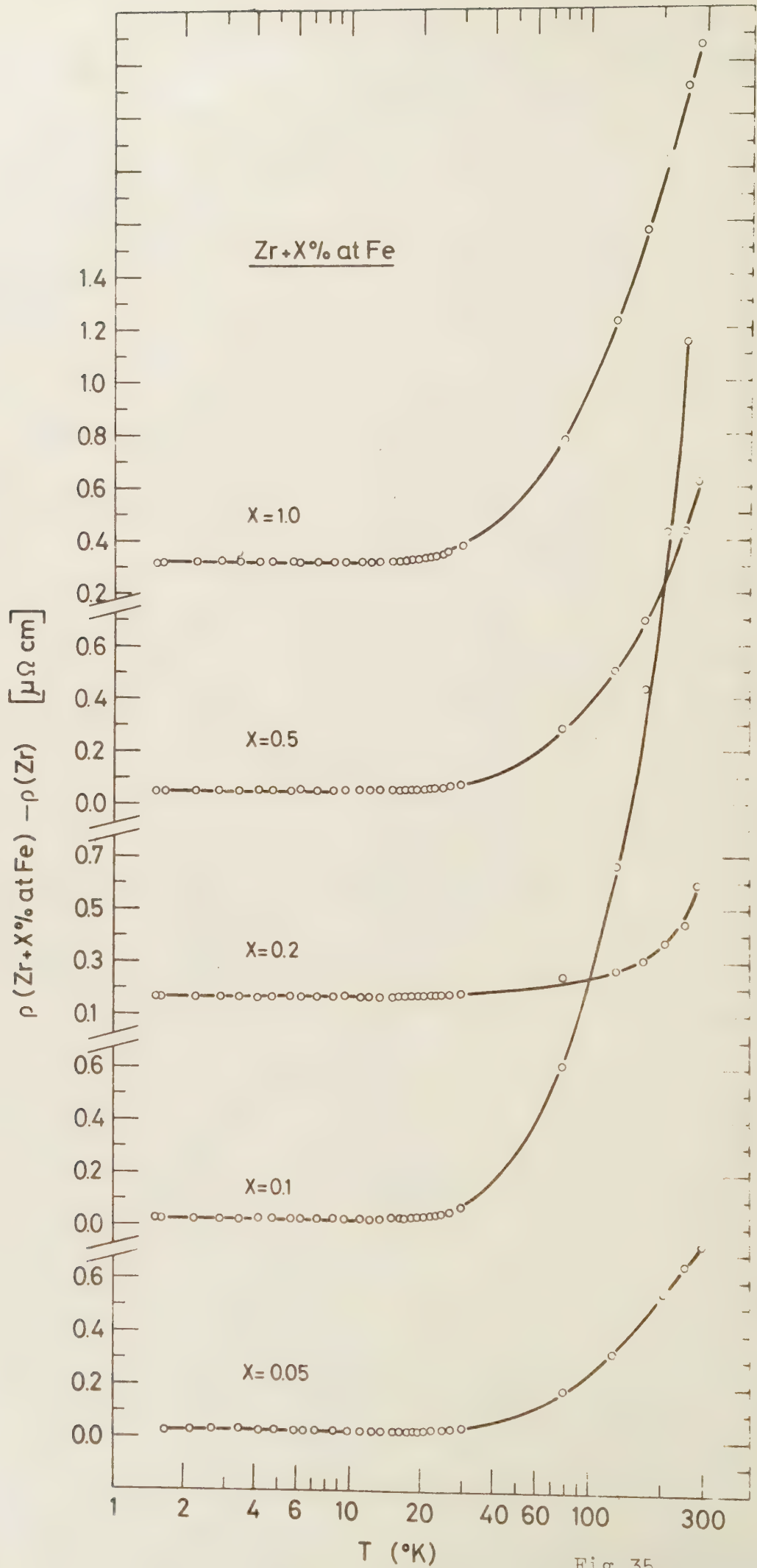


Fig. 35

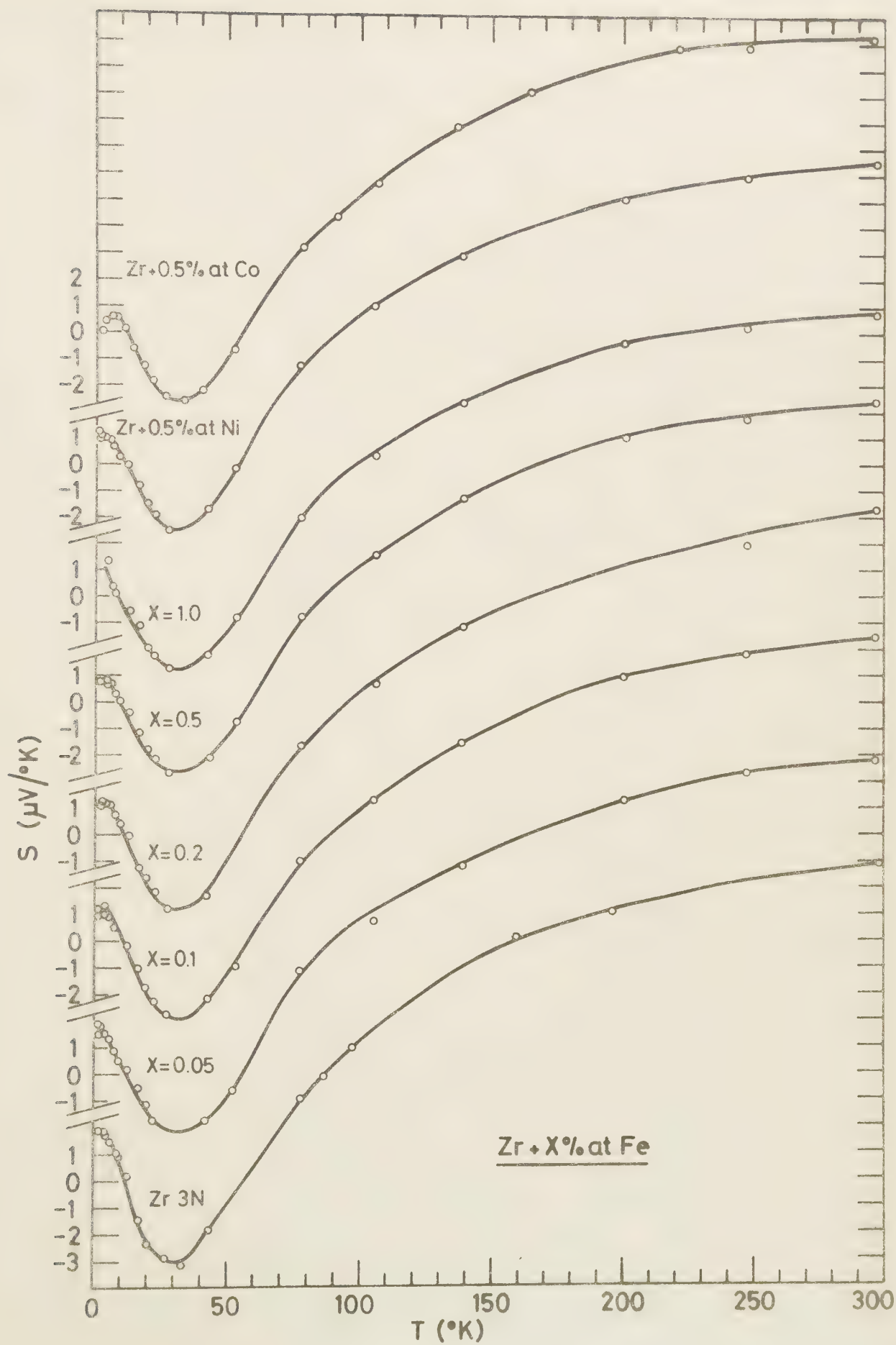


Fig. 36

Hf Mn

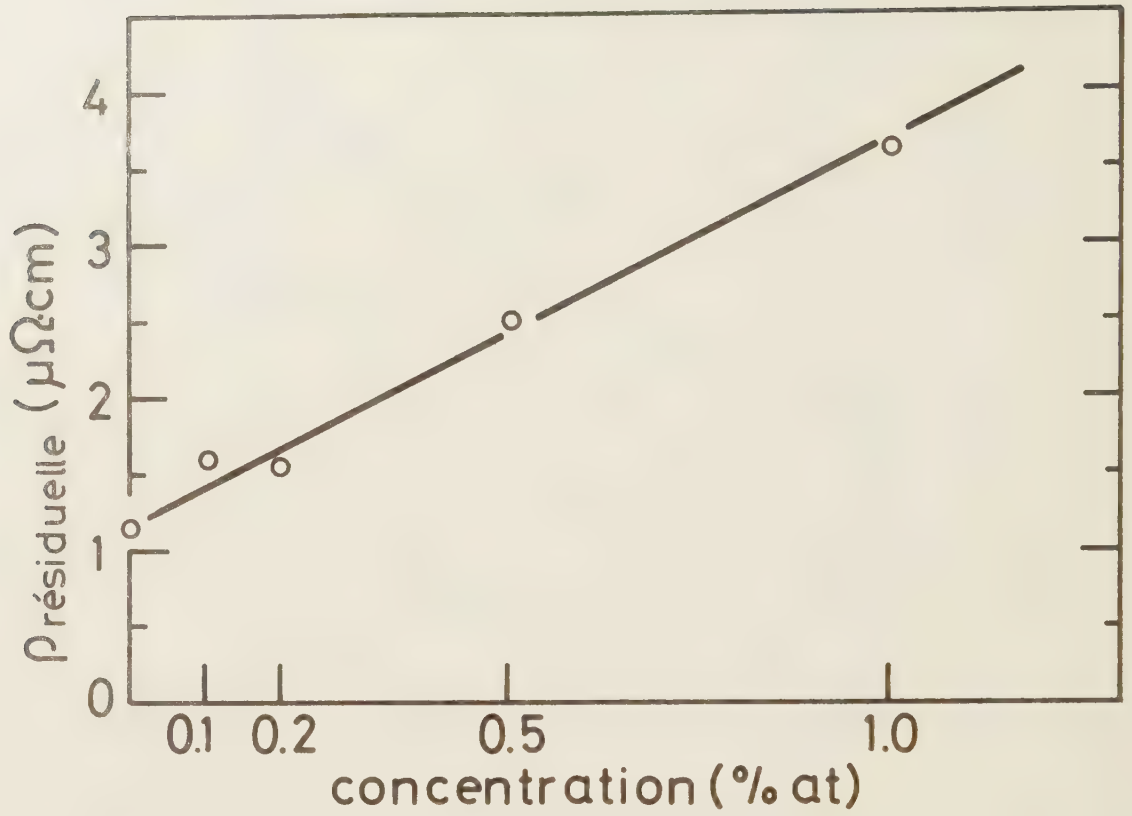


Fig. 37

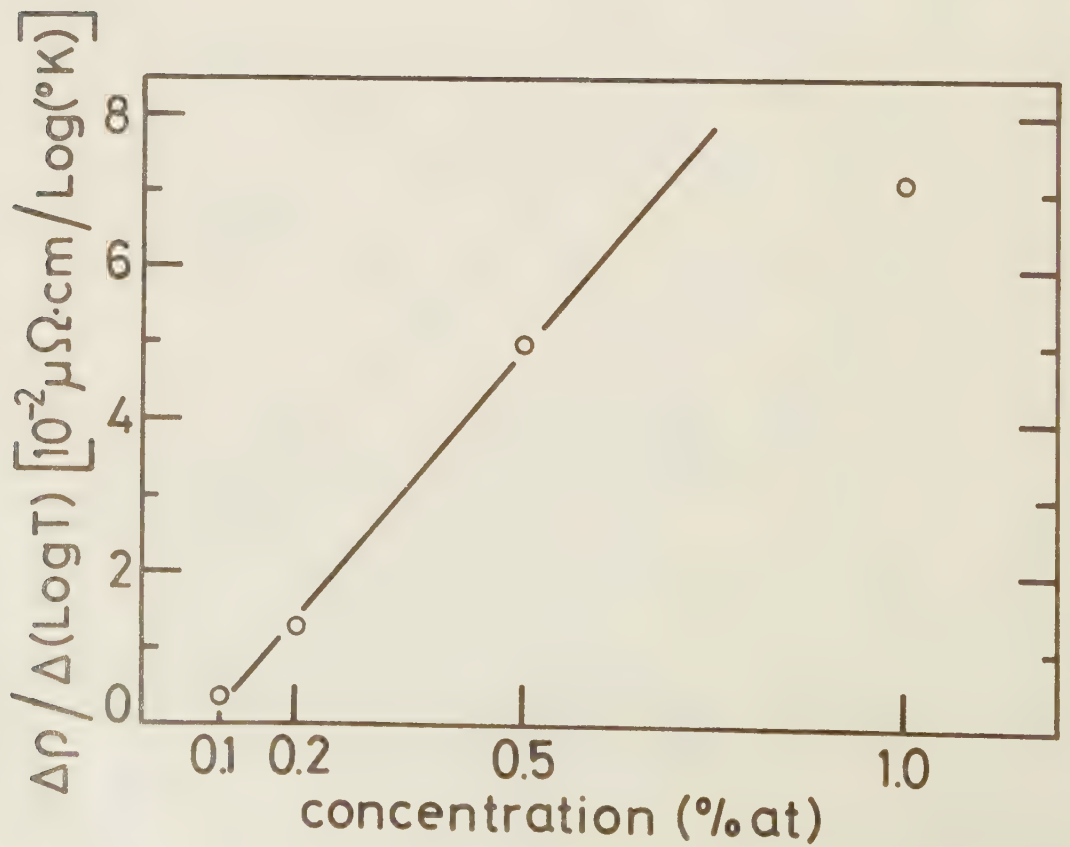


Fig. 38

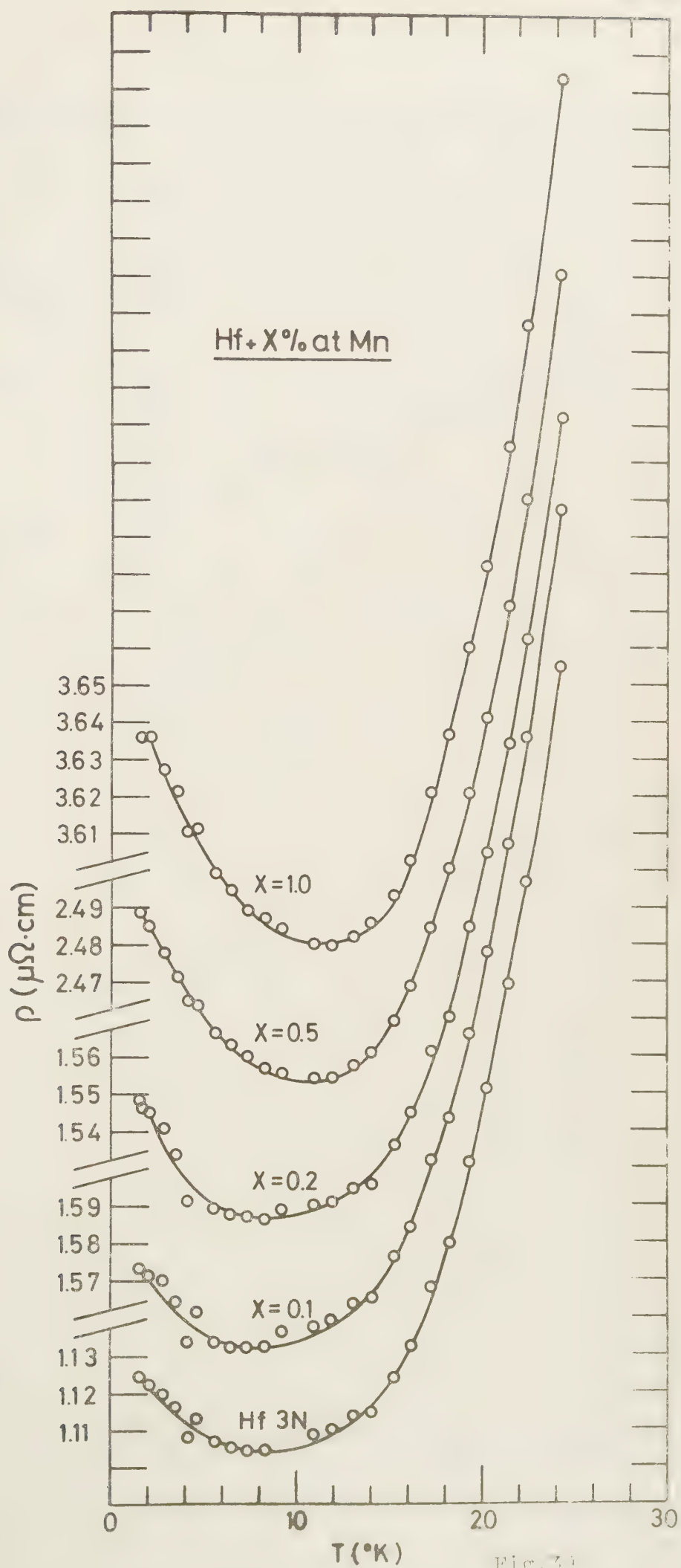


Fig. 30

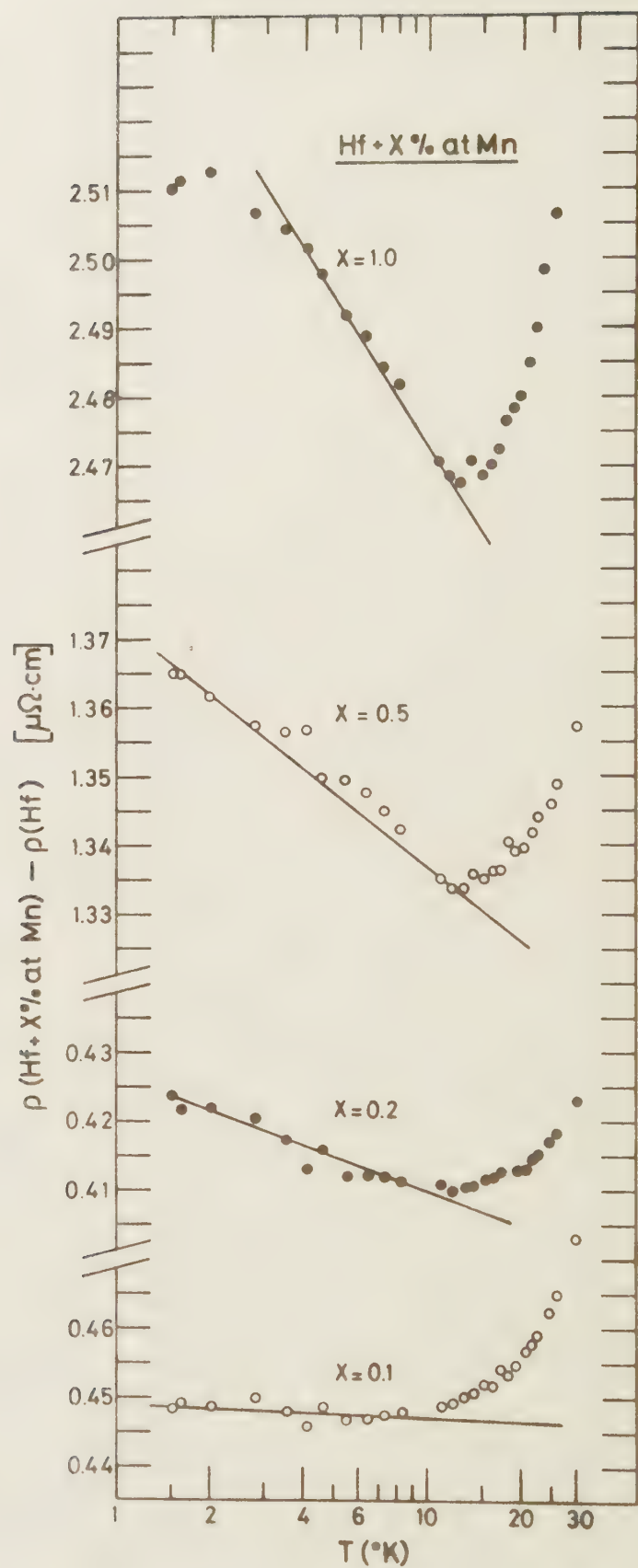


Fig. 40

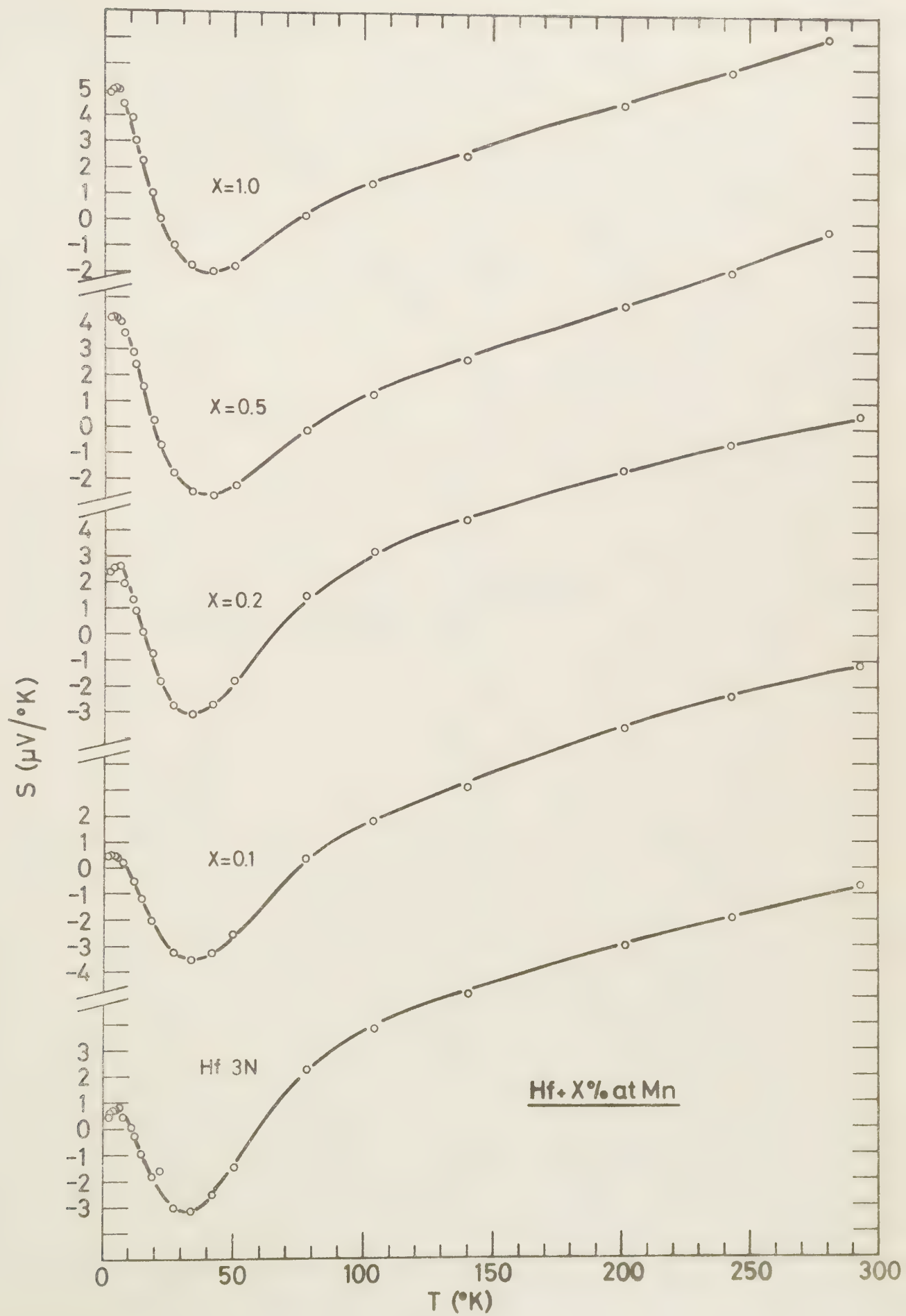


Fig. 41

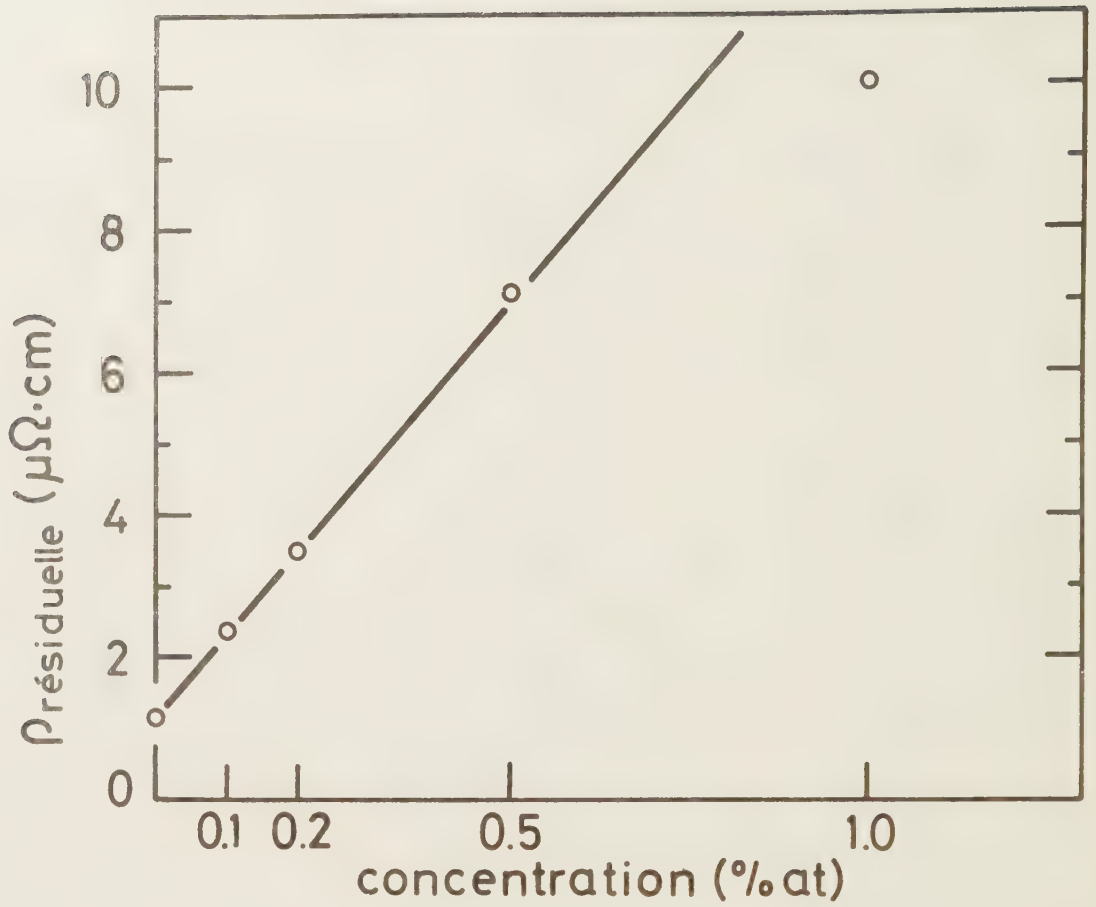


Fig.42

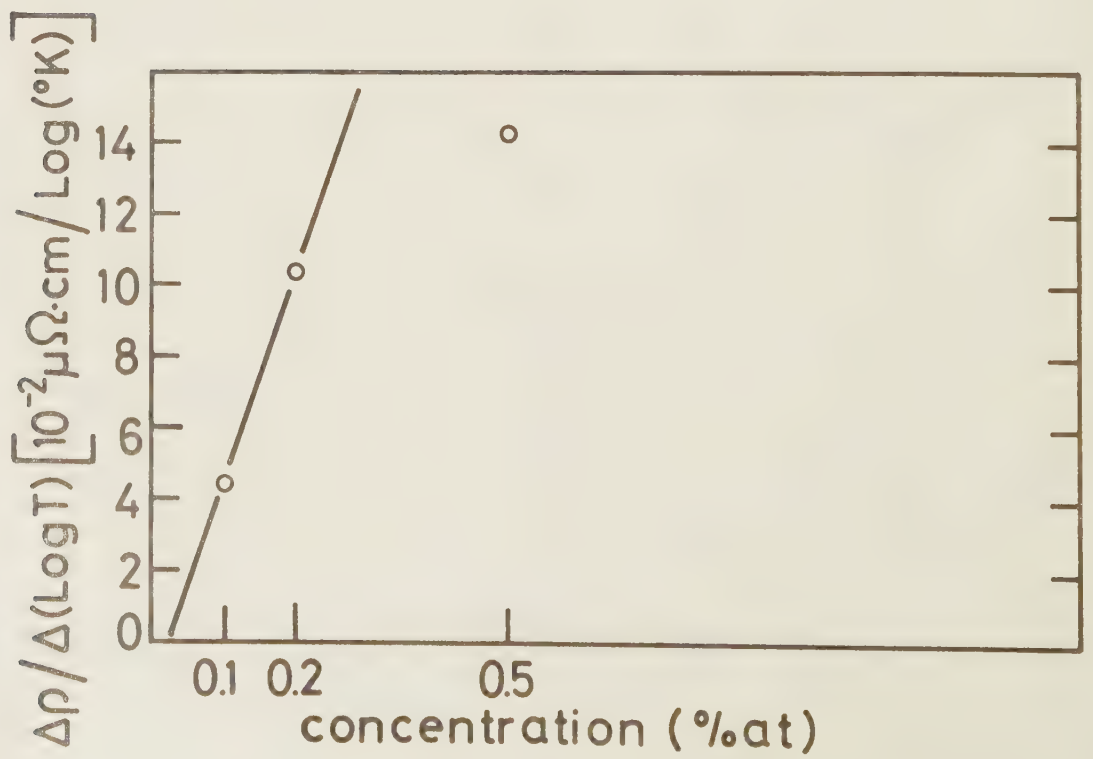


Fig.43

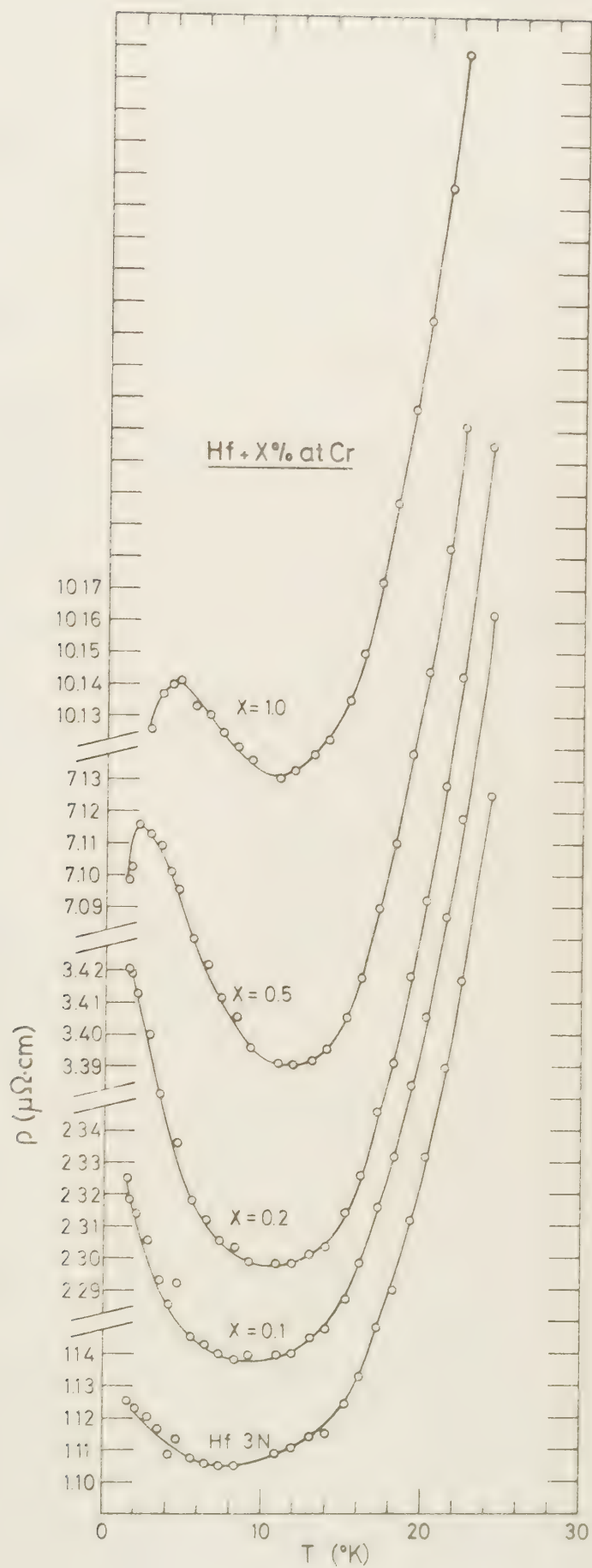


Fig. 9

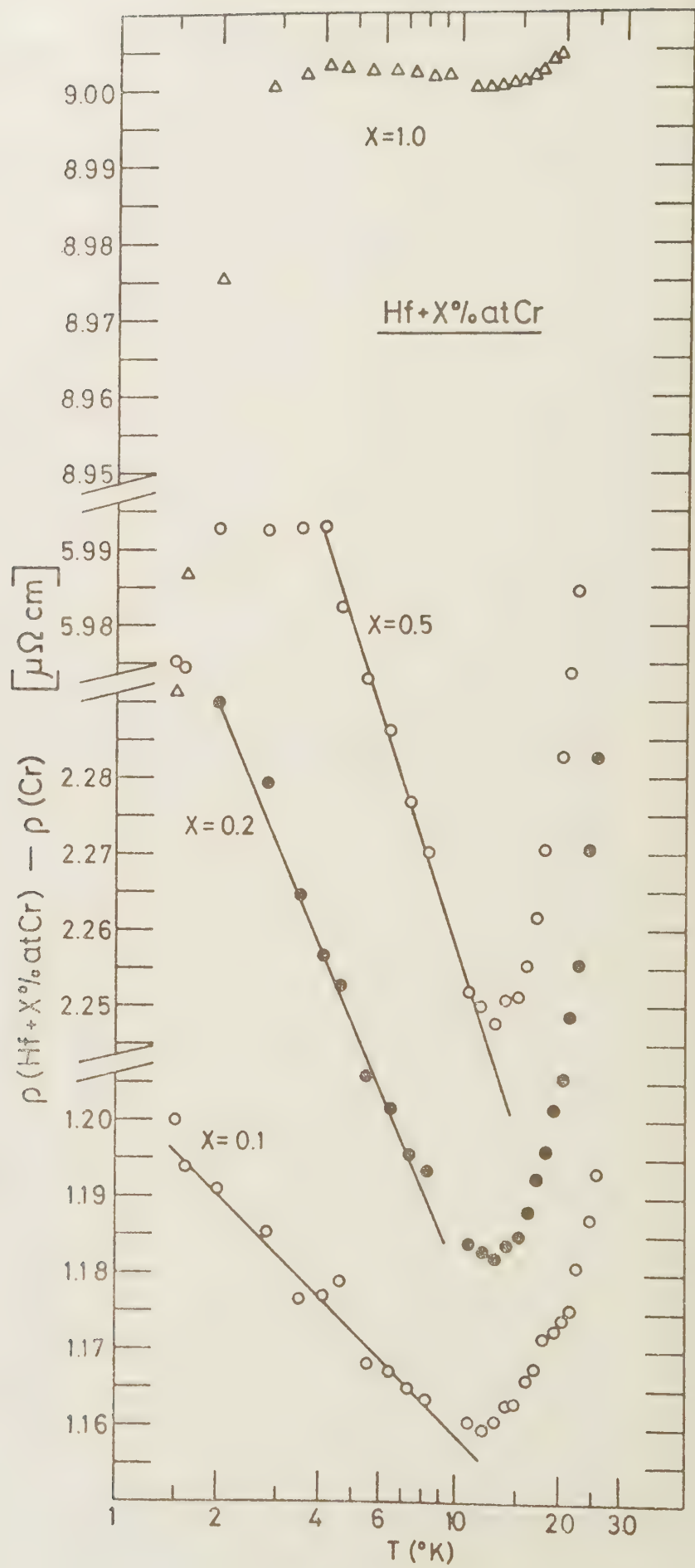


Fig. 45

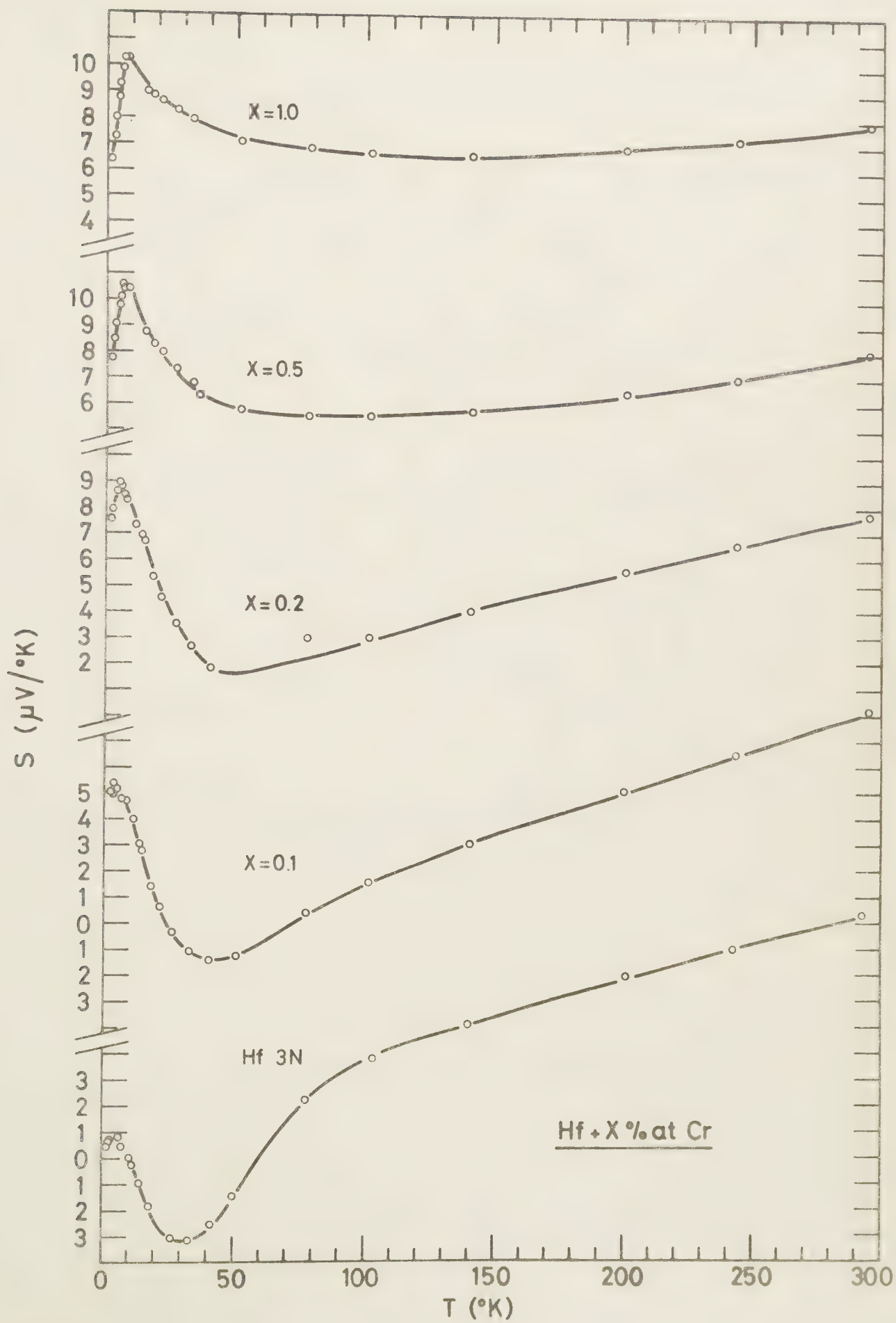


Fig. 46

Hf V

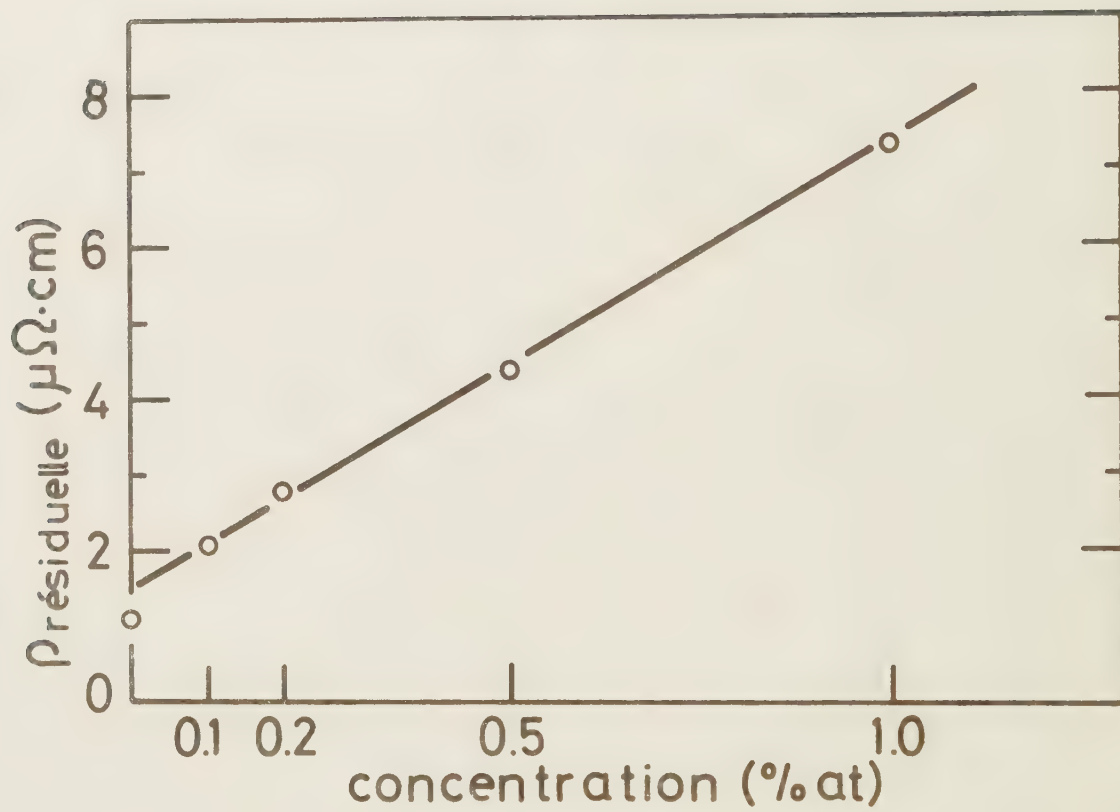


Fig. 47

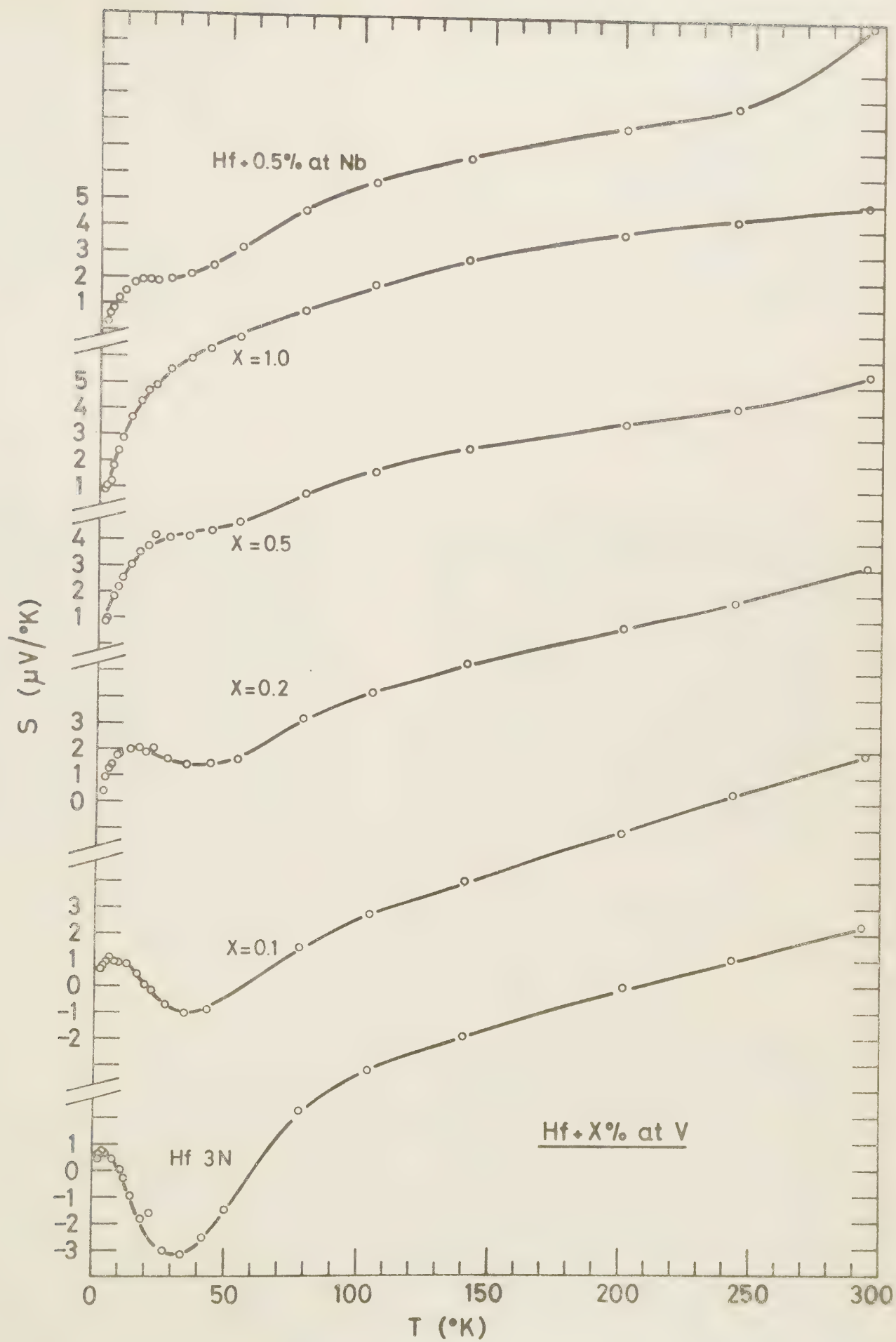
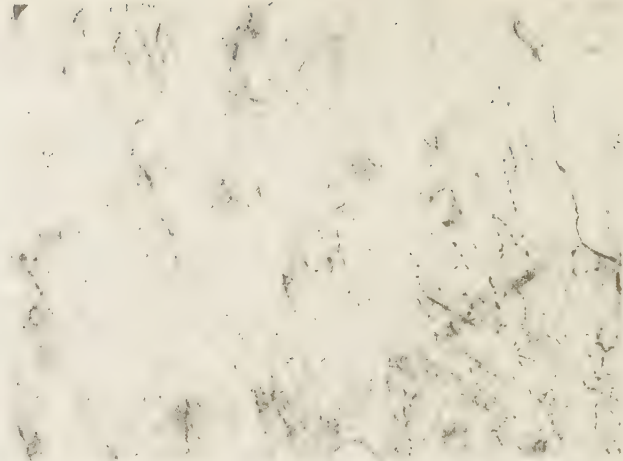


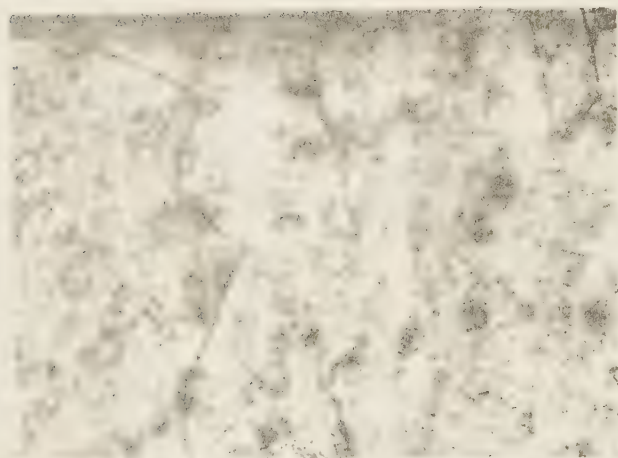
Fig. 48



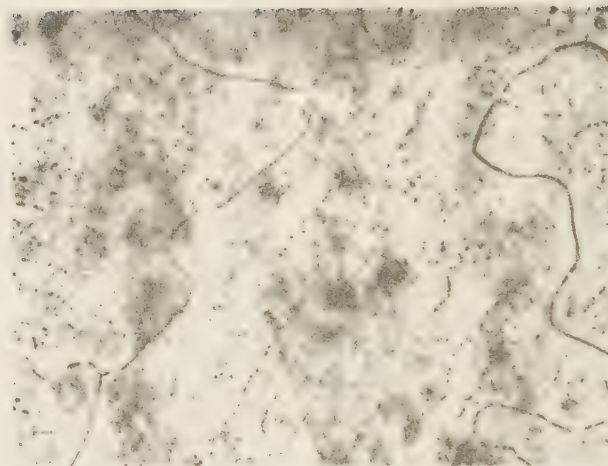
Hf + 0.05 % at Fe



Hf + 0.1 % at Fe



Hf + 0.2 % at Fe



Hf + 0.5 % at Fe



Hf + 1.0 % at Fe

Micrographie d'Alliage
Hf Fe
 Polissage et
 attaque électrolytique
 (électrolyte. A3 de STRUERS)
 Agrandissement 240 x

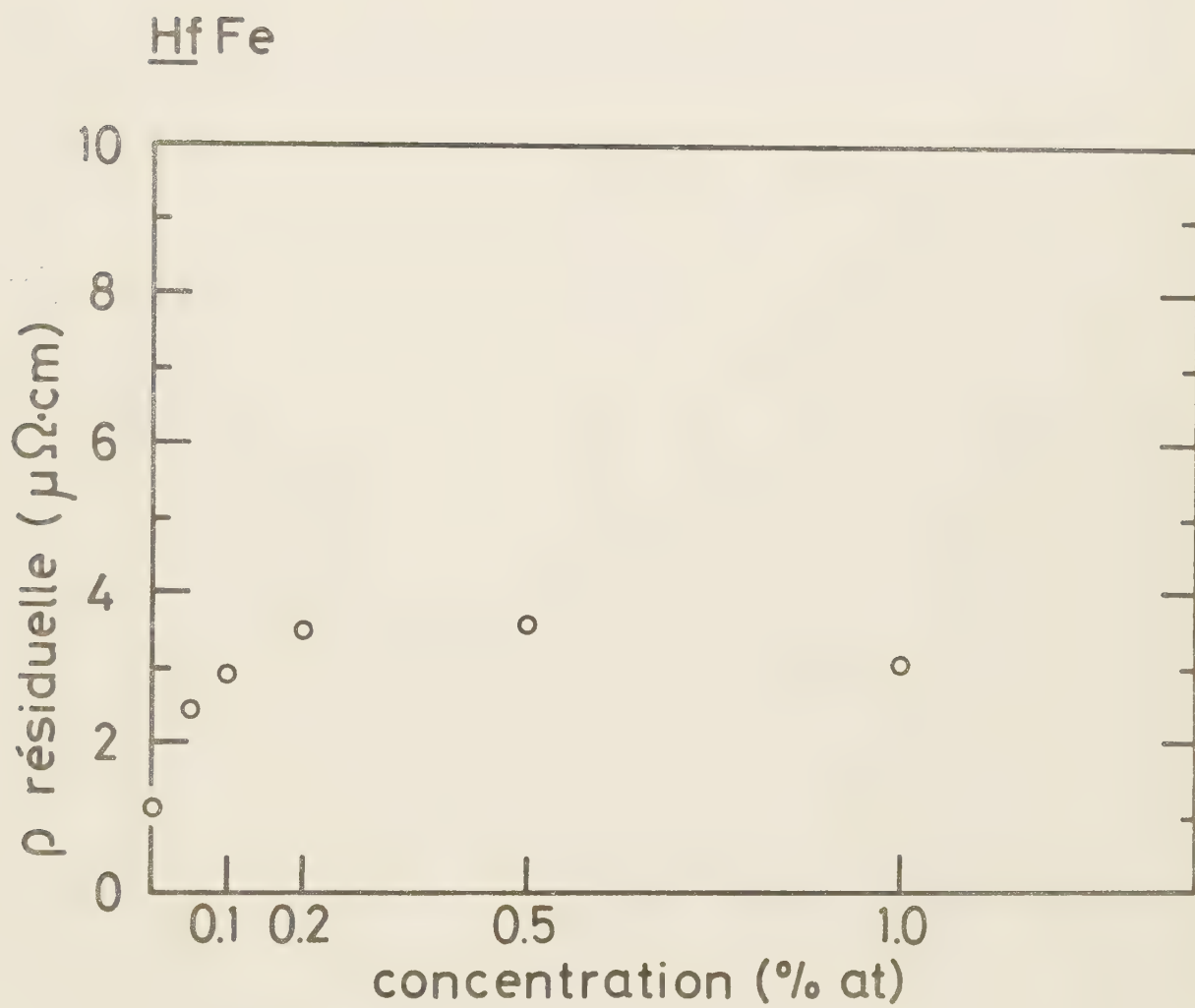


Fig.50

Hf Fe

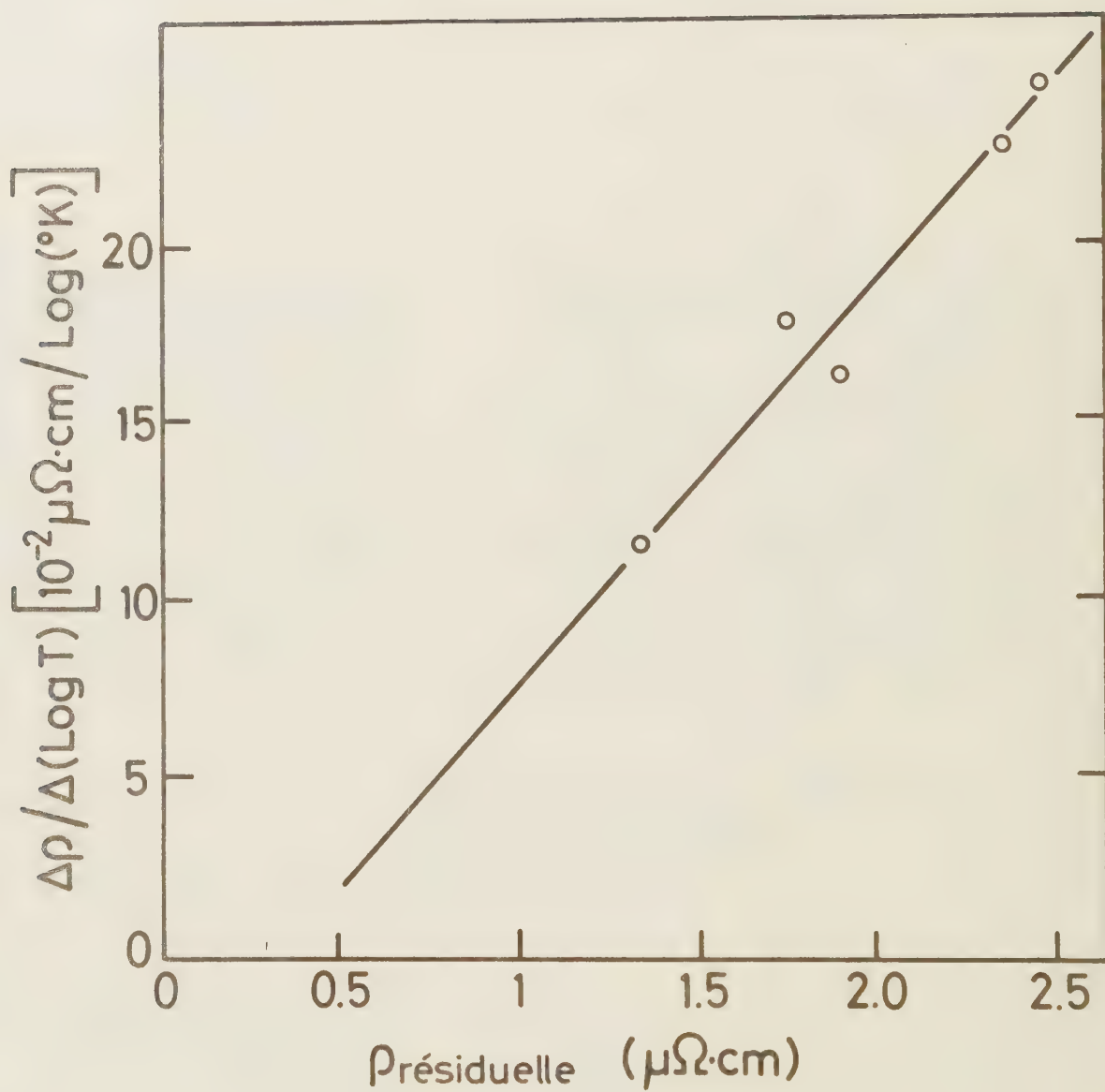


Fig.51

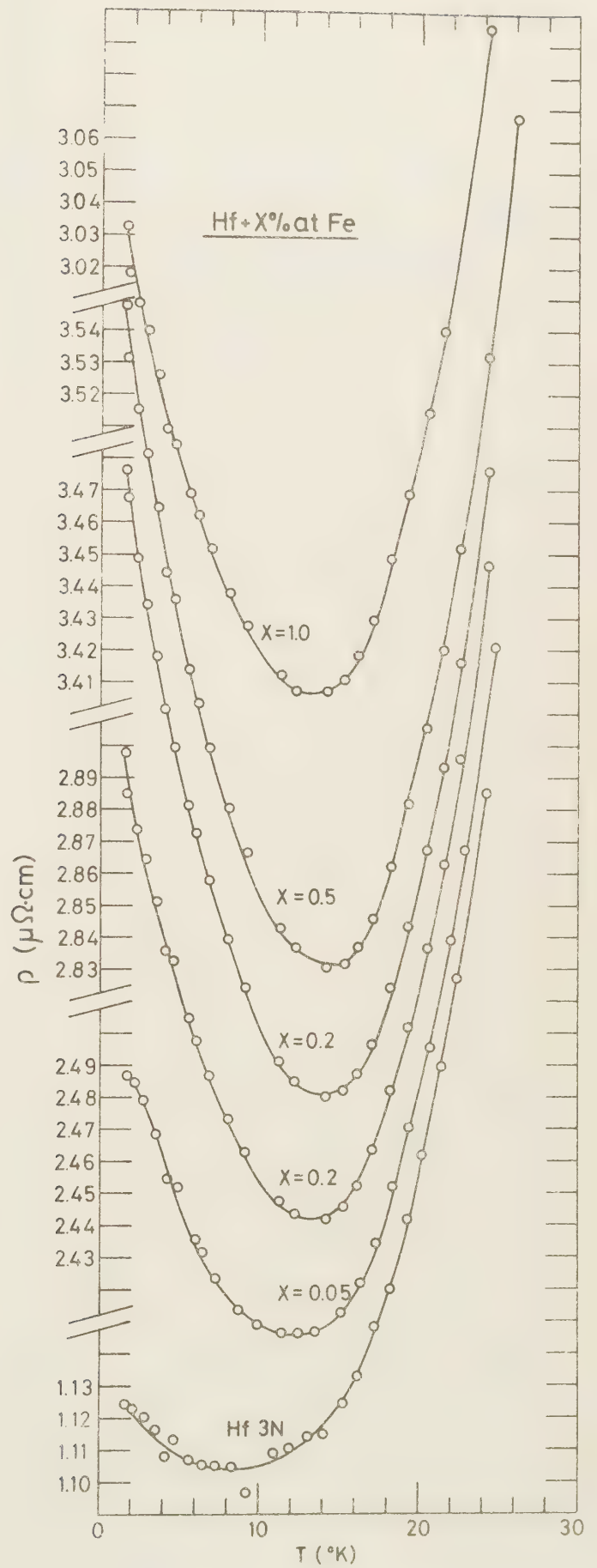
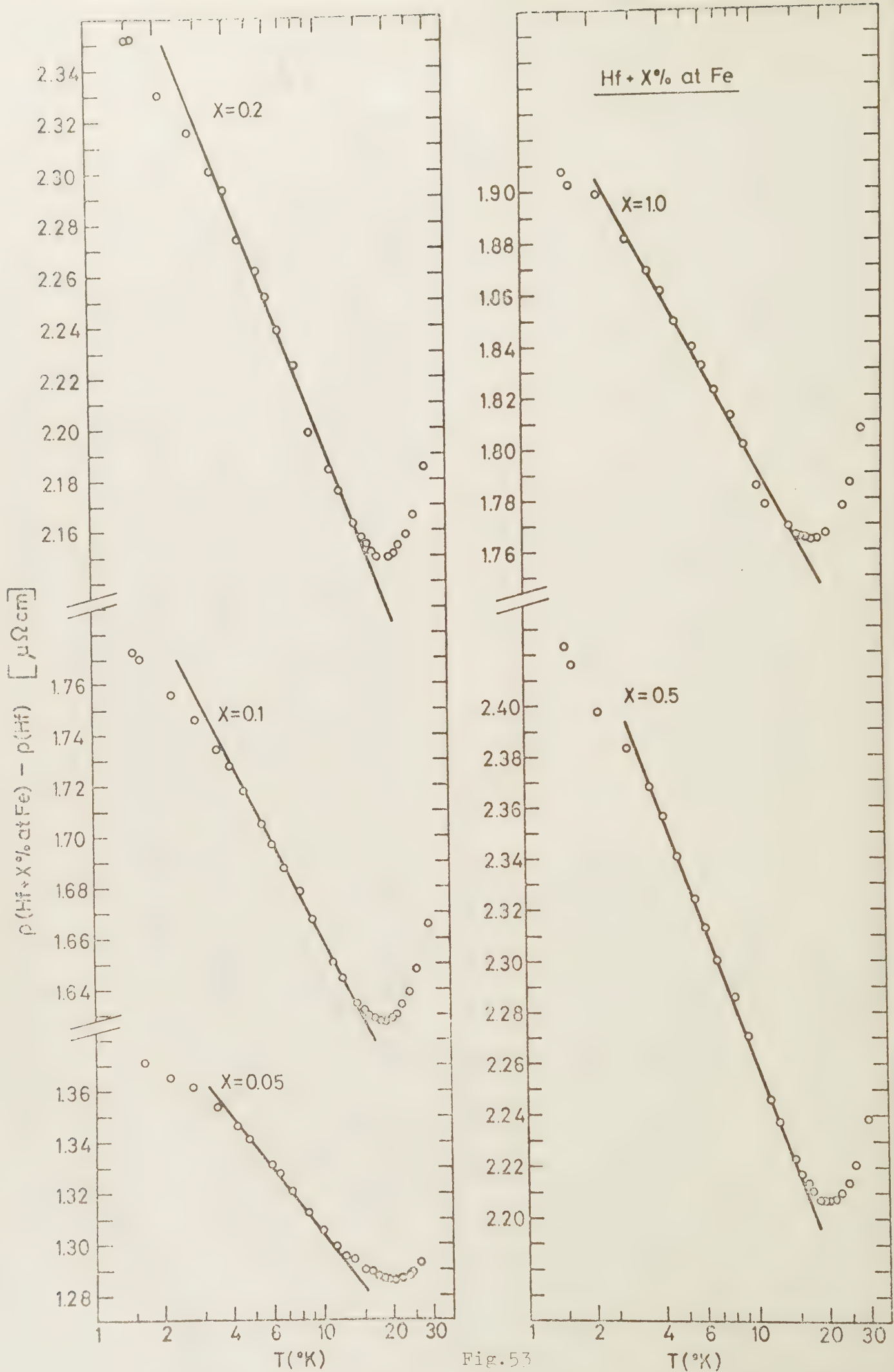


Fig. 52



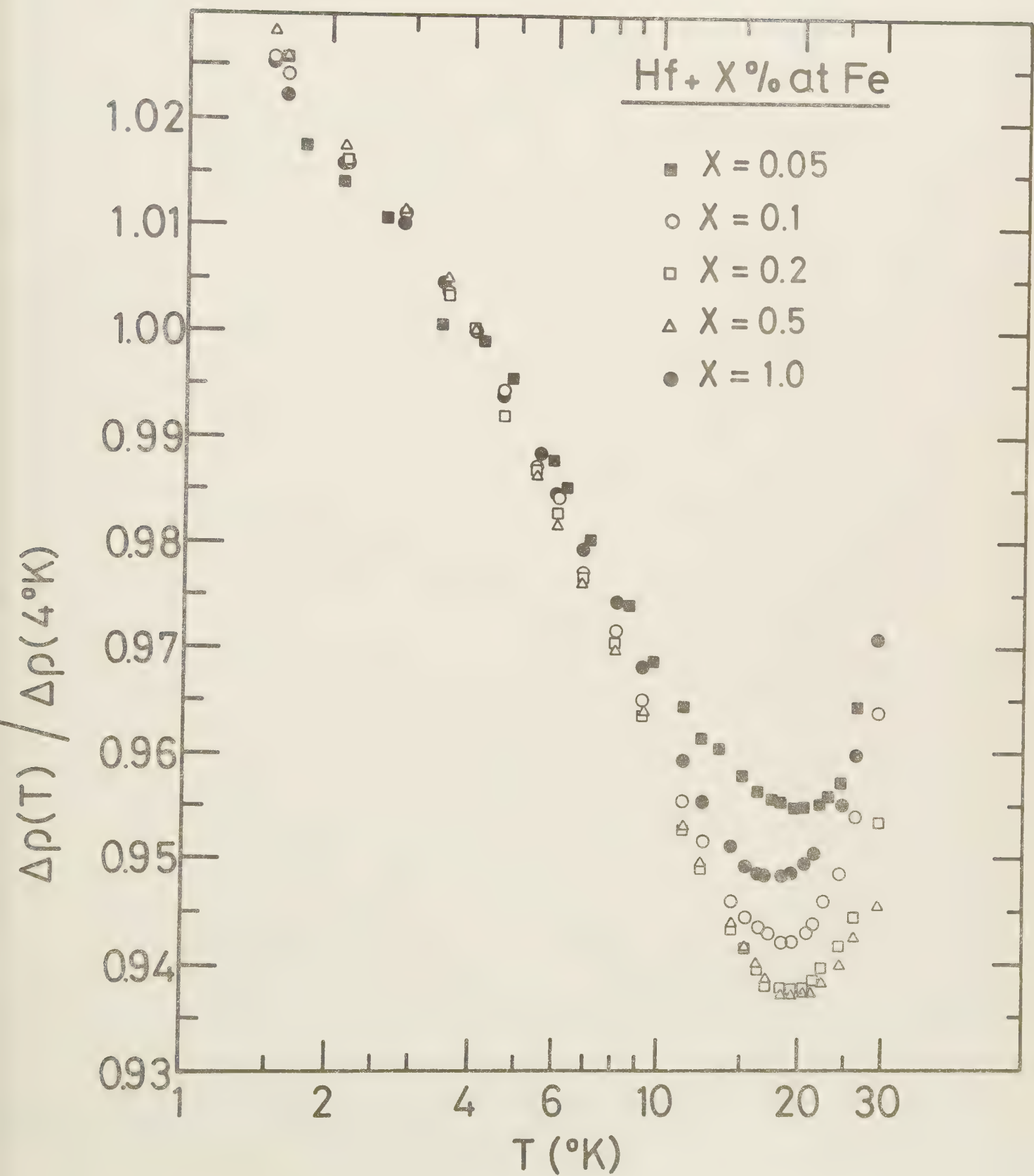


Fig. 54

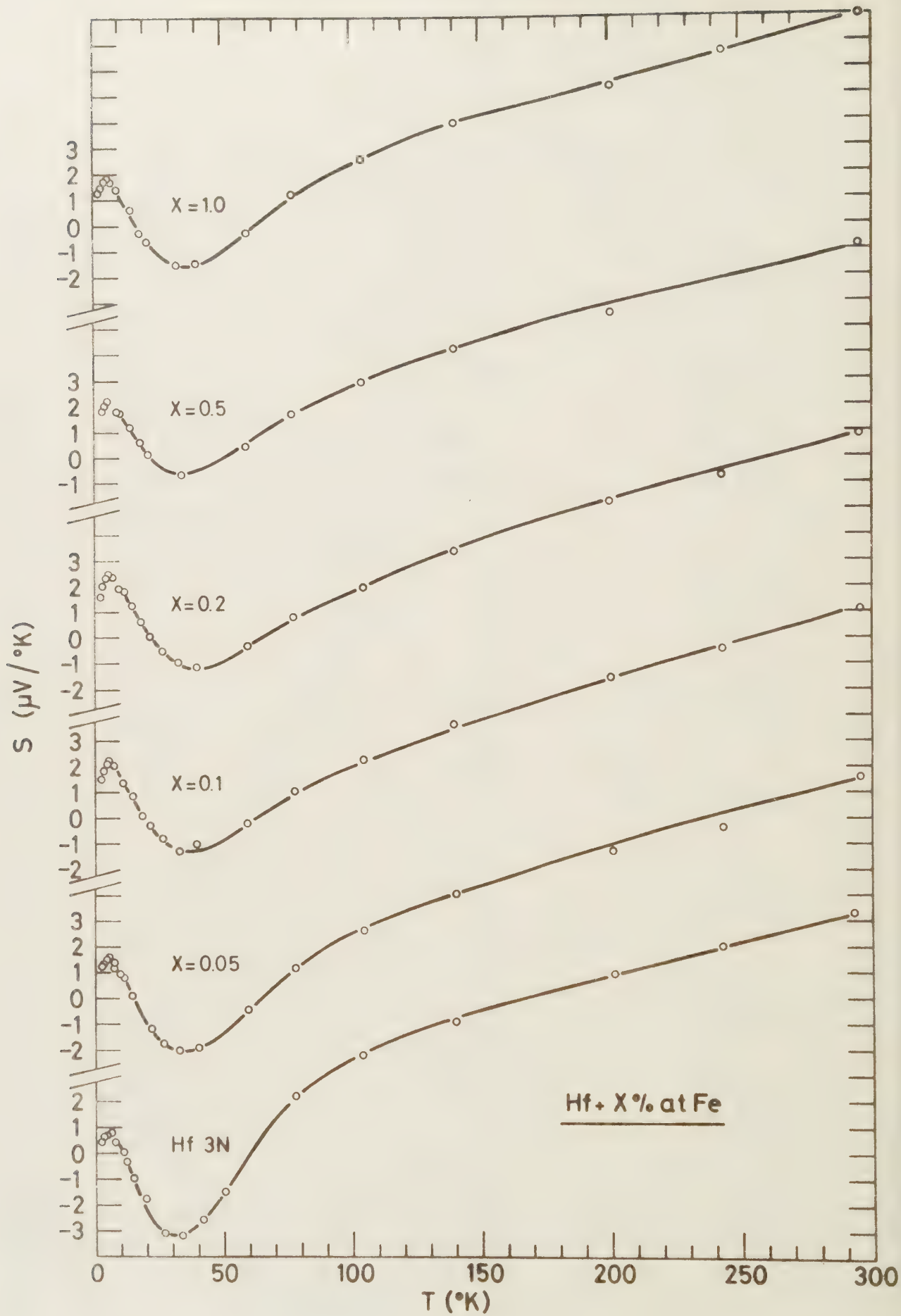


Fig.55

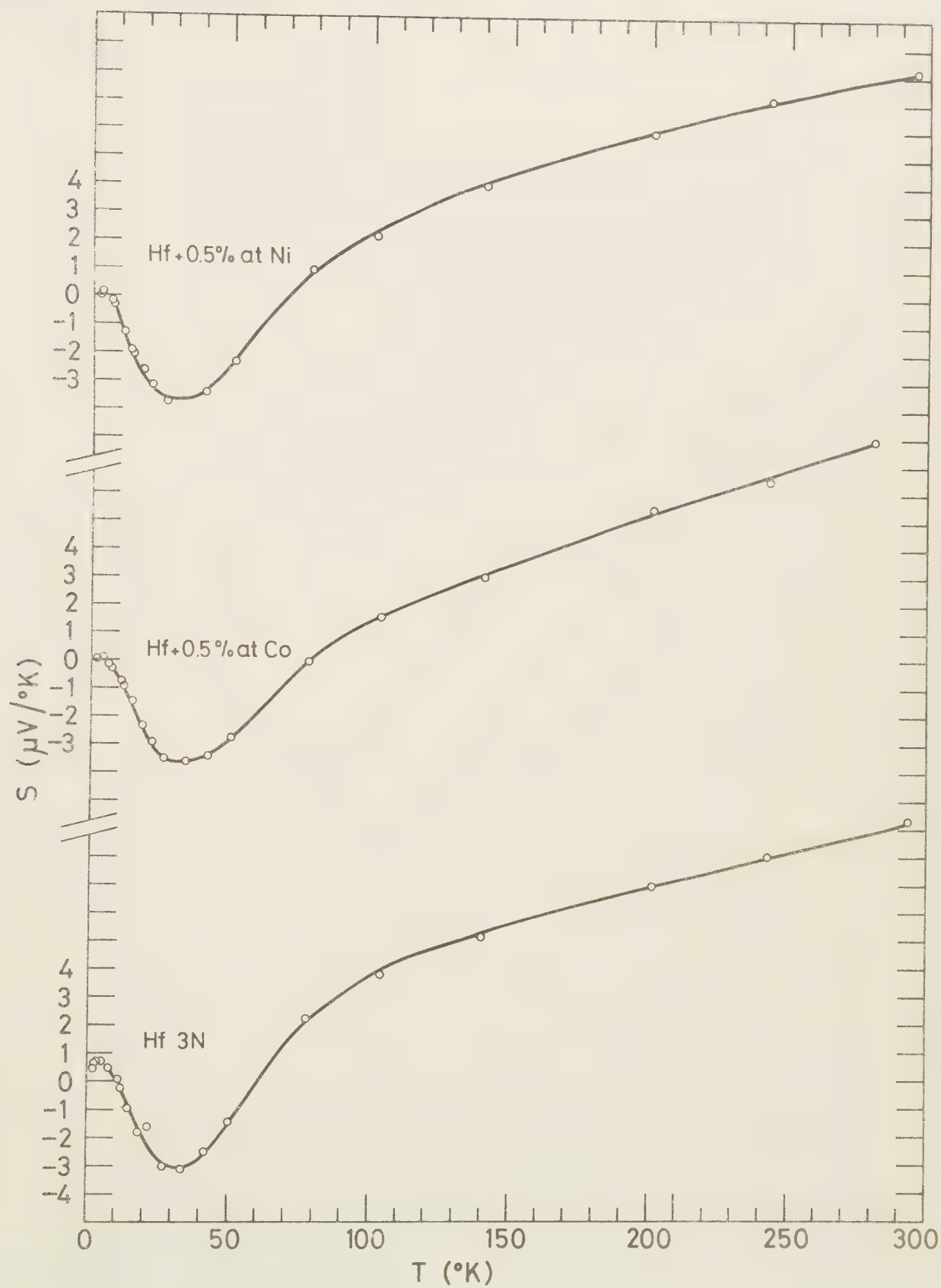


Fig.56

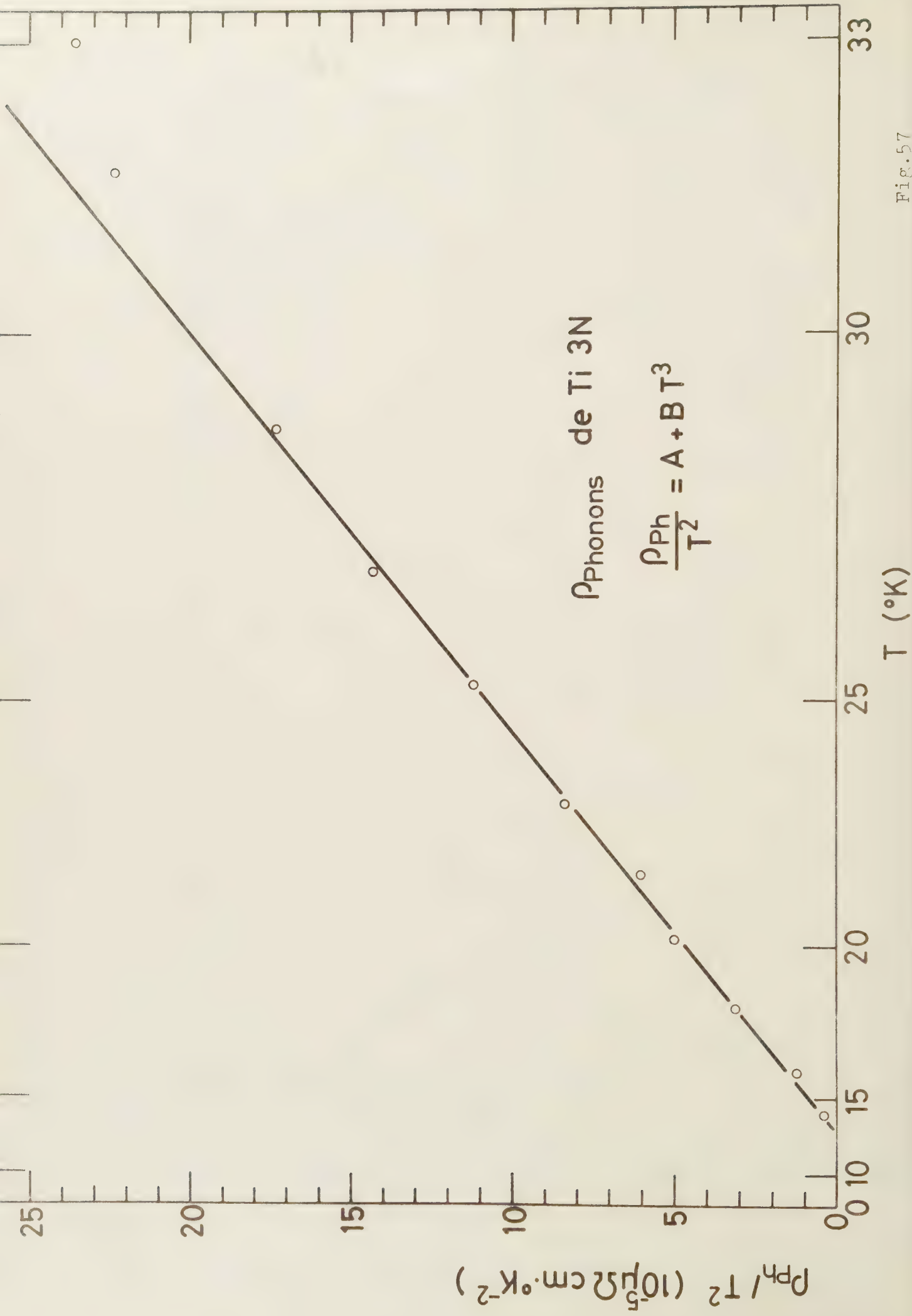
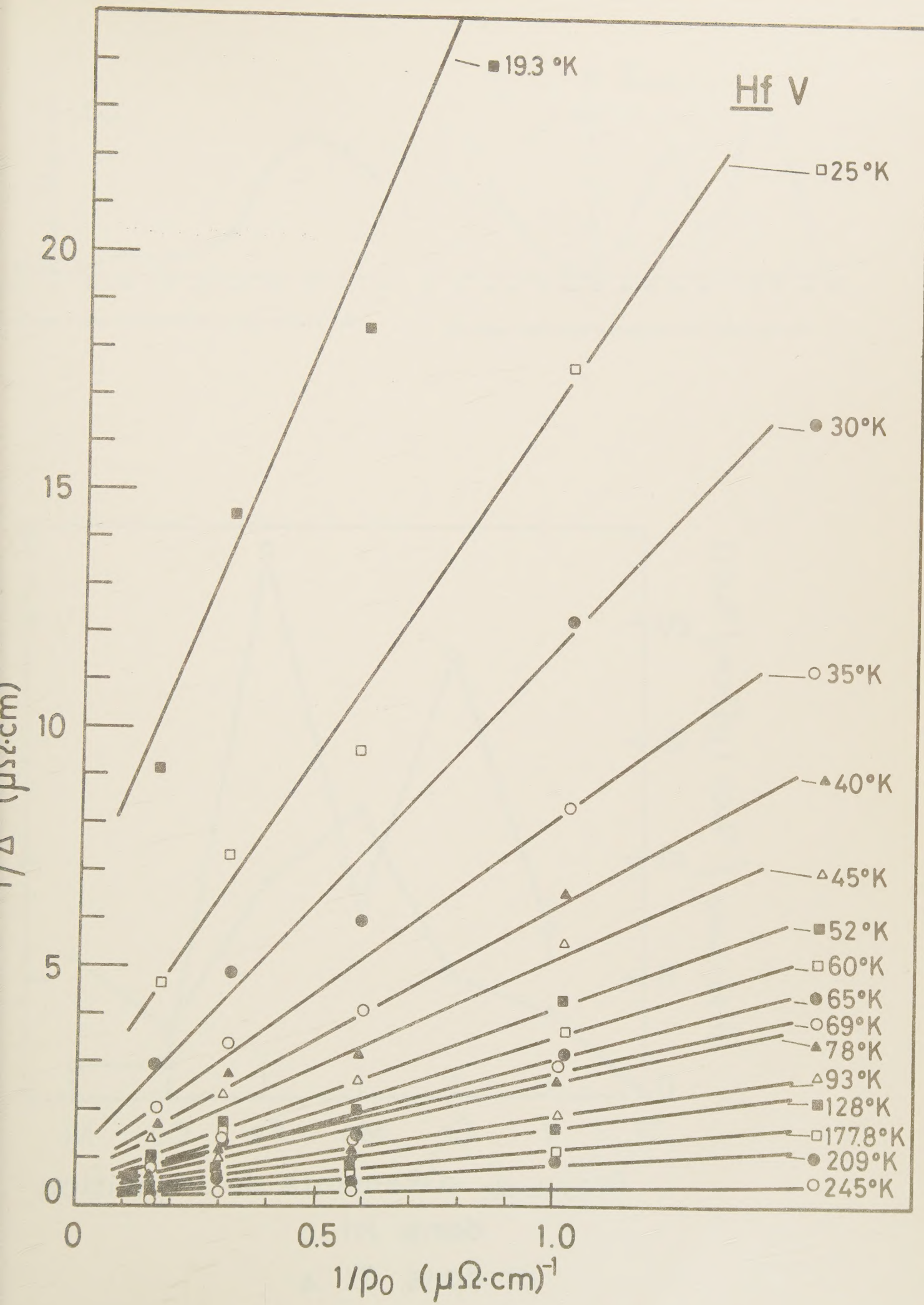
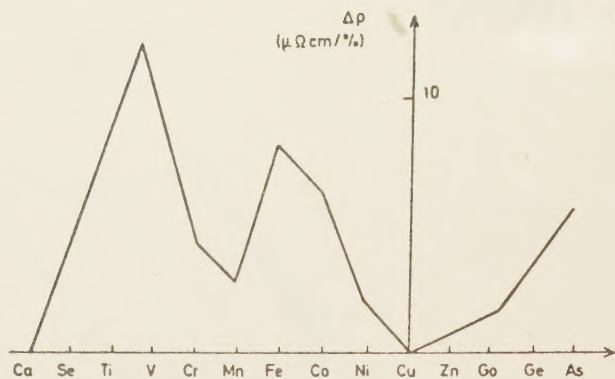
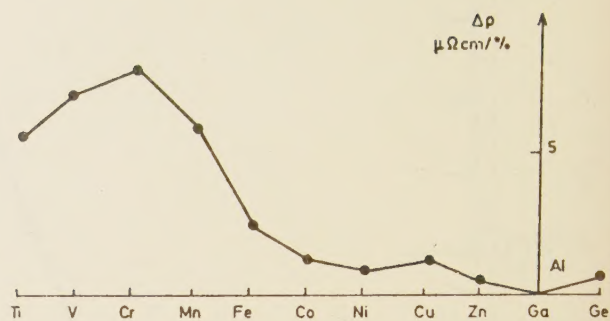


Fig. 57





Residual resistivities of transitional impurities in copper [2].



Residual resistivities of transitional impurities in aluminum

